# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

102791

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

---

BAND 61.

---

LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

**Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# INHALT

## des einundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

---

### Erstes Heft.

(11. Januar 1900.)


Seite

W. Koenigs: Ueberführung von China-Alkaloïden in Derivate des $\gamma$-Phenylchinolins . . . . . 1

L. Marchlewski: Schlussbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll . . . . . 47

J. Kondakow und Lutschinin: Bemerkung . . . . . 63


### Zweites und drittes Heft.

(22. Februar 1900.)


**Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.**

75. Al. Albitzky: Beitrag zur Kenntniss von den Isomerieverhältnissen der Oel-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidinsäure . . . . . 65

76. Al. Albitzky: Ueber Chlorstearinsäure . . . . 94

77. Al. Albitzky: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren . . . . . 98

78. M. Emaljanoff und Al. Albitzky: Ueber Elaïdinsäureanhydrid . . . . . 101

V. Merz und H. Strasser: Kurze Mittheilungen . . . . 103

Wl. Ipatiew: Reaction von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten . 114

Wl. Ipatiew: Ueber Nitrosate . . . . . 129

Seite

A. Thiel: Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation . 141

A. C. Geitel und G. van der Want: Ueber das Japanwachs . . . . . 151

Th. Salzer: Zu meiner Krystallwassertheorie. (Zweite Mittheilung) . . . . . 157

Th. Salzer: Ueber Schmelzpunktregelmässigkeiten . . . 165

## Viertes und fünftes Heft.

(17. März 1900.)

**Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

XXXVII. R. von Walther und A. Wetzlich: Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten . 169

Einar Biilmann und Alfr. Wöhlk: Ueber die Darstellungsmethoden der Acrylsäure . . . . . 199

Alfr. Wöhlk: Acrylsäure aus Glycerin . . . . . 200

Einar Biilmann: Darstellungen der Acrylsäure aus Allylalkohol . . . . . 215

**Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.**

1. H. Erdmann: Ueber das Verhalten der Geruchstoffe gegen flüssige Luft . . . . . 225
2. E. Kohner: Zur Kenntniss des Brillantechtroths G. 228
3. H. Erdmann und M. von Unruh: Zur Analyse des Calciumcarbids . . . . . 233

J. Messinger: Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure“ . . . . . 257

## Sechstes und siebentes Heft.

(5. April 1900.)

**Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

Seite

XXXVIII. R. von Walther und J. Clemen: Beiträge zur Kenntniss des α-Methylketols . . . . . 249

L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls: Ueber Phyllorubin . . . . . 289

J. Bertram und J. Helle: Ueber Isofenchylalkohol . . . 293

A. Klages und C. Liecke: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Abspaltung von Halogenen aus dem Benzolkern . 307

**Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.**

Untersuchungen in der Biazolreihe II; von M. Busch.

14. E. Lingenbrink: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone . . . . . 330

M. Busch und E. Lingenbrink: Ueber Hydrazone der Dithiokohlensäureester . . . . . 336

## Achtes und neuntes Heft.

(11. Mai 1900.)

**Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

XXXIX. H. Ludewig: Zur Kenntniss der Brenzcatechinessigsäure . . . . . 345

Theodor Curtius: Gedächtnissrede, gehalten bei der akademischen Trauerfeier für R. W. Bunsen, am 11. November 1899 in der Aula der Universität Heidelberg 381

**Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.**

I. Th. Curtius und A. Darapsky: Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff $N_3H$ . . . . . 408

C. Willgerodt und H. Roggatz: Ueber Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- und Chlorjodmesitylen ableiten . . . . . 423

P. Petrenko-Kritschenko: Die Configuration der fetten gesättigten Verbindungen . . . . . 431

C. Schall: Ueber Phenylhydrazoncarbo- und -dicarbodiimine Anilguanidine und Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase . . . . . 440

A. Michael: Berichtigung . . . . . 448

## Zehntes Heft.

(29. Mai 1900.)

Seite

**Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

XL. W. Meves: Ueber die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine . . . . . 449

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Zur Synthese in der Terpenreihe . . . . . 477

E. Biilmann: Ueber die wasserfreie Akrylsäure . . . . . 491

H. Kronberg: Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction . . . . . 494

## Elftes und zwölftes Heft.

(23. Juni 1900.)

Paul Diergart: Etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Sigeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen . . . . . 497

**Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.**

XLI. Oskar Zahn: Zur Kenntniss der o-Amidosalicylsäure . . . . . 532

Georg Cohn: Zur Kenntniss des Salols . . . . . 544

P. Melikoff: Ueber die Haloïdoxysäuren . . . . . 554

Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Phenolen . . . . 561

J. L. W. Thudichum: Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie . . . . . 568

R. v. Walther und A. Stenz: Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide. (Voläufige Mittheilung) . . . . . 575

Berichtigungen . . . . . 576

# Ueberführung von China-Alkaloïden in Derivate des γ-Phenylchinolins;

von

**Wilhelm Koenigs.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Von den verschiedenen Umwandlungsprodukten der Chinabasen, welche von Herrn W. J. Comstock und mir aufgefunden wurden, habe ich namentlich das Apocinchēn $C_{19}H_{19}NO$ und Apochinēn $C_{19}H_{19}NO_2$ eingehender studirt. Ich habe diese beiden Verbindungen schliesslich als Derivate des γ-Phenylchinolins erkannt. Im Folgenden möchte ich mir erlauben, diese Auffassung näher zu begründen und die früheren Angaben[1]) über die Zwischenprodukte zwischen dem Apocinchen und dem zu Grunde liegenden Phenolchinolin $C_9H_6N.C_6H_4OH$ zu ergänzen.

Zunächst sei kurz an die Entstehung des Apocinchens und Apochinens aus den Chinaalkaloïden erinnert. Erwärmt man die Lösungen von salzsaurem Cinchonin oder Cinchonidin $C_{19}H_{21}(OH)N_2.HCl$ in Chloroform mit Fünffachchlorphosphor, so tauschen diese Pflanzenbasen ihr Hydroxyl gegen Chlor aus unter Bildung von Cinchoninchlorid und Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali spalten diese Chloride Salzsäure ab und gehen beide in ein und dieselbe sauerstofffreie Base, das Cinchēn $C_{19}H_{20}N_2$, über. Dieselbe Reihenfolge von Operationen führt vom Chinin und Conchinin $C_{19}H_{20}(OCH_3)(OH)N_2$ über Chininchlorid und Conchininchlorid $C_{19}H_{20}(OCH_3)ClN_2$ zum Chinēn $C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2$.

[1]) Koenigs, Ber. 26, 713 u. 27, 900.

Bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) verwandelt sich das Cinchen unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und Abspaltung von einem Molekül Ammoniak in das Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$ nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3.$$

Ebenso verhält sich das Chinen bei langem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure; nur findet hier ausserdem noch Abspaltung des Methyls aus dem p-Methoxy-Chinolinrest des Chinens statt; es entsteht das Apochinen $C_{19}H_{18}(OH)NO$.

$$C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2,\ 2HBr + H_2O + HBr = C_{19}H_{18}(OH)NO,\ HBr + CH_3Br + NH_4Br.$$

Das farblose Apocinchen und Apochinen bilden mit Mineralsäuren gelb gefärbte Salze. Die beiden Basen lösen sich in fixen Alkalien mit gelber Farbe und werden aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder gefällt. Sie besitzen also ausser basischen Eigenschaften noch die schwach saure Function von Phenolen. Das Apocinchen wird durch schwefelsaure Chromsäurelösung zu $\gamma$-Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure) oxydirt.

Die Gegenwart eines Hydroxyls im Apocinchen ergiebt sich unzweideutig aus der Bildung einer schön krystallisirten Acetylverbindung, eines sauren Phosphorsäureäthers und des gut characterisirten Methyl- und Aethyläthers. Die Darstellung der letzteren ist durchaus analog derjenigen des Anisols und Phenetols; sie erfolgt bei Einwirkung äquimolekularer Mengen von Jodalkyl und Kalihydrat auf das Apocinchen. Dasselbe reagirt nicht mit Phenylhydrazin.

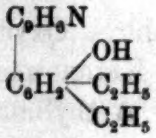
Die schrittweise Oxydation des Aethyläthers des Apocinchens $C_{19}H_{18}N(OC_2H_5)$, welchen ich der Kürze halber Aethylapocinchen nenne, führte schliesslich zur Erkenntniss, dass das Apocinchen ein Derivat des $\gamma$-Phenylchinolins und zwar ein Homologes eines von diesem sich ableitenden Phenolchinolins $C_9H_6N.C_6H_4OH$ von der unten angeführten Formel ist.

Durch Oxydation des Aethylapocinchens mit verdünnter Salpetersäure hatten Comstock[1]) und ich zunächst die

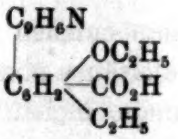
---

[1]) Comstock u. Koenigs, Ber. 20, 2674.

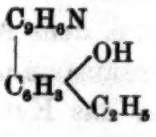
„Aethylapocinchensäure" erhalten, welche beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht nur das am Phenolsauerstoff gebundene Aethyl, sondern gleichzeitig auch noch Kohlensäure abspaltet. Das so gebildete niedere Homologe des Apocinchens $C_{17}H_{15}NO$, welches dem Apocinchen in seinem chemischen Verhalten sehr ähnlich ist, nannten wir Homapocinchen.



Apocinchen



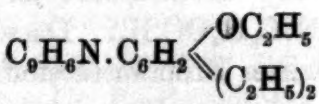
Aethylapocinchensäure



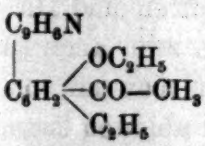
Homapocinchen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die Aethylapocinchensäure oder den Aethyläther des Homapocinchens (das Aethylhomapocinchen) weiter abzubauen, gelang mir endlich die Oxydation zu Carbonsäuren eines $\gamma$-Phenetolchinolins mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

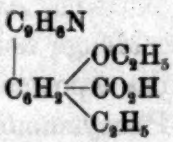
Das Aethylapocinchen



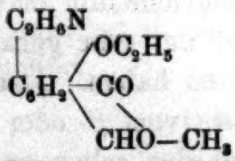
liefert dabei drei Oxydationsprodukte: das Ketoäthylapocinchen, die Aethylapocinchensäure und das Lakton einer Aethylapocinchenoxysäure:



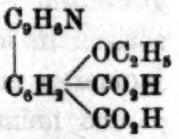
Ketoäthylapocinchen



Aethylapocinchensäure



Lakton der Aethylapocinchenoxysäure

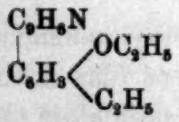


Chinolinphenetoldicarbonsäure.

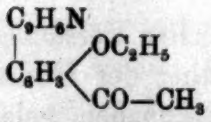
Dieses Lakton entsteht auch durch Erwärmen von Aethylapocinchensäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Dasselbe lässt sich durch Jodwasserstoff und Phosphor leicht zu Homapocinchen reduciren unter gleichzeitiger Abspaltung von Jodäthyl und Kohlensäure. Gelindes Erwärmen mit unterbromigsaurem Natrium führt das Lakton, nachdem dasselbe

durch Behandlung mit Alklai aufgespalten und in das Salz der zugehörigen Oxysäure übergeführt ist, nahezu quantitativ über in Tetrabromkohlenstoff und in die Chinolinphenetoldicarbonsäure. Diese letztere Säure lässt sich vermittelst Acetylchlorid leicht in ihr Anhydrid überführen, welches mit Resorcin eine fluoresceïnartige Verbindung liefert. Die Säure muss also die beiden Carboxyle in benachbarter (o)-Stellung enthalten.

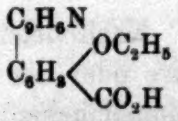
Aus dem Aethylhomapocinchen entsteht durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure ebenfalls ein Keton und eine Säure, das Ketoäthylhomapocinchen und die Aethylhomapocinchensäure:



Aethylhomapocinchen



Ketoäthylhomapocinchen



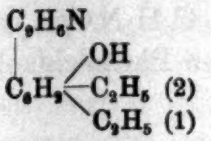
Aethylhomapocinchensäure.

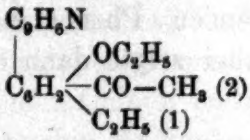
Das Silbersalz der Aethylhomapocinchensäure spaltet beim Erhitzen auf 280°—290° Kohlensäure ab und liefert ein Chinolinphenetol $C_9H_6N.C_6H_4OC_2H_5$. Dasselbe lässt sich durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure leicht verseifen zu dem Chinolinphenol oder Phenolchinolin $C_9H_6N.C_6H_4OH$, welches dem Apocinchen zu Grunde liegt. Dasselbe zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem sog. $\gamma$-Phenolchinolin, welches Herr J. U. Nef und ich [1]) aus dem von uns synthetisch dargestellten $\gamma$-Phenylchinolin durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren in leider nur sehr geringer Menge neben zwei anderen Isomeren erhalten haben. Dass das Apocinchen sich nur vom $\gamma$- und nicht etwa vom $\beta$- oder $\alpha$-Phenylchinolin ableiten kann, ergiebt sich aus der schon erwähnten Oxydation zu $\gamma$-Chinolincarbonsäure.

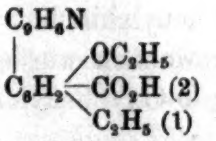
Um die Uebersicht zu erleichtern, stelle ich die Oxydationsprodukte des Apocinchens und Homapocinchens in der folgenden kleinen Tabelle zusammen. Der Pfeil soll an die Bildung des Homapocinchens aus der Aethylapocinchensäure erinnern.

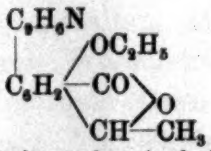
---

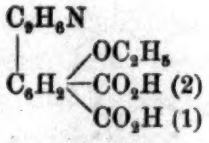
[1]) Nef u. Koenigs, Ber. 20, 627.

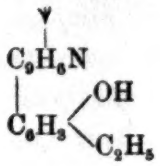

Apocinchen

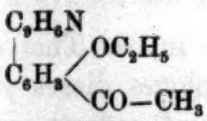

Ketoäthylapocinchen

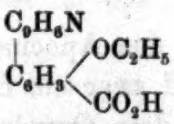

Aethylapocinchensäure.

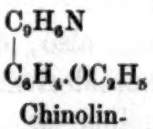

Lakton der Aethylapocinchenoxysäure


Chinolinphenetoldicarbonsäure


Homapocinchen.

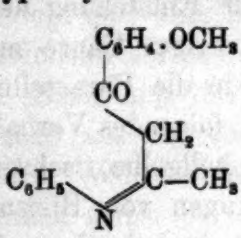

Ketoäthylhomapocinchen

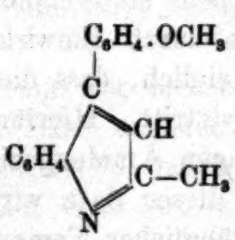

Aethylhomapocinchensäure


Chinolinphenetol

Chinolinphenol.

Die Frage nach der Stellung des Hydroxyls in dem von mir durch Abbau des Apocinchens erhaltenen Phenolchinolin wurde von den Herren Besthorn, Jaeglé und Banzhaf[1]) durch die Synthese in unzweideutiger Weise entschieden. Nach der Claisen-Beyer'schen Methode zur Synthese des $\gamma$-Phenylchinaldins hat Herr Dr. E. Besthorn auf meine Bitte mit Hülfe der genannten Herren die drei Phenolchinoline $C_9H_6N.C_6H_4OH$ dargestellt, welche sich vom $\gamma$-Phenylchinolin ableiten durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in dem $\gamma$-Phenylrest durch Hydroxyl. Die Anilide der drei Methoxybenzoylacetone $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CO.CH_3$ wurden in die entsprechenden Methoxyphenylchinaldine übergeführt,

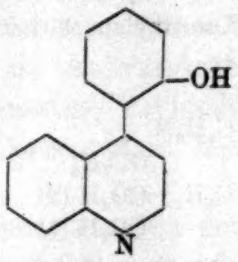




aus welchen dann durch Oxydation der $\alpha$-Methylgruppe, Abspaltung von Kohlensäure und Verseifung die drei vom $\gamma$-

[1]) Besthorn, Jaeglé u. Banzhaf, Ber. 27, 3035.

Phenylchinolin derivirenden Phenochinoline $C_9H_6N.C_6H_4OH$ gewonnen wurden. Dabei zeigte dann das $\gamma$-o-Phenolchinolin ($\gamma$-o-Oxyphenylchinolin)



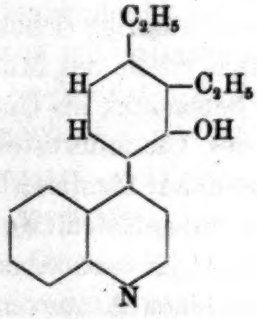

vollständige Uebereinstimmung mit dem aus Apocinchen erhaltenen Produkt.

Daraus folgt also, dass das Apocinchen in der That ein $\gamma$-o-Phenylchinolinderivat und zwar ein Homologes dieses $\gamma$-o-Oxyphenylchinolins ist. In dem Oxyphenylrest müssen zwei an Kohlenstoff gebundene benachbarte Wassertoffatome durch zwei Aethylgruppen vertreten sein, wie Bildung und Verhalten des Laktons der Aethylapocinchenoxysäure und der Chinolinphenetoldicarbonsäure beweisen.

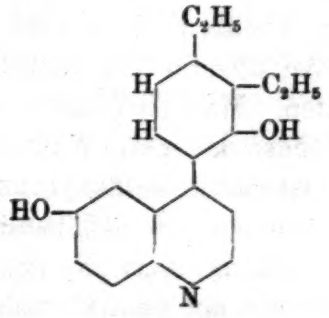
Für die Beurtheilung der relativen Stellung dieser beiden einander benachbarten Aethyle zum Hydroxyl ergeben sich folgende Anhaltspunkte. Aus dem Apocinchen lässt sich, wie weiter unten gezeigt wird, durch Zusatz von Natriumnitrit zur kalten Lösung der Base in Eisessig leicht ein Nitroderivat [1]) erhalten. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird dasselbe zu Amidoapocinchen reducirt, welches sich durch Chromsäure zu Cinchoninsäure oxydiren lässt. Die Substitution kann also nicht im Chinolinrest, sie muss vielmehr im $\gamma$-Phenylrest des Apocinchens stattgefunden haben. Die Entstehung des Nitroprodukts durch Einwirkung von salpetriger Säure macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in die Parastellung zum Hydroxyl tritt. Hierfür spricht auch folgendes Verhalten des zugehörigen Amidoapocinchens. Die hellgelbe, schwefelsaure Lösung dieser Base wird durch Eintragen von Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur intensiv dunkelroth; auf Zusatz von schwefliger Säure schlägt die Farbe wieder in Hellgelb

[1]) Eine isomere Nitroverbindung entsteht bei Behandlung des Apocinchens mit einem kalten Gemisch von Eisessig und Salpetersäure.

um. Wahrscheinlich beruhen diese Farbenveränderungen [1]) auf der Oxydation des Amidoapocinchens, welches ja ein Amidophenolderivat ist, zu einem Chinon und auf der Reduktion des letzteren zum entsprechenden Hydrochinon. Wenn diese Interpretation richtig ist, wenn das Amido- und Nitroapocinchen die Amido- bezw. Nitrogruppe in der Parastellung zum Hydroxyl enthalten, so müsste im Apocinchen selbst diese Stelle durch Wasserstoff besetzt sein, welcher bei Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Nitrogruppe verdrängt wird. Aus dieser Voraussetzung ergiebt sich dann die folgende Constitutionsformel des Apocinchens, neben welche ich die nachher zu begründende Formel für das Apochinen stelle.




Apocinchen.




Apochinen.

Wenn es mir nun auch bisher nicht gelungen ist, das aus dem Amidoapocinchen vermuthlich entstehende Chinon und Hydrochinon in analysenreinem Zustand zu isoliren, so sprechen doch Entstehung und Verhalten des erwähnten Nitro- und Amidoderivats entschieden zu Gunsten der para-Stellung der Nitro- und Amidogruppe zum Hydroxyl und damit also für die obige Constitutionsformel des Apocinchens.

Die Beziehung des Apochinens zum Apocinchen ergiebt sich einfach aus der Ueberführbarkeit [2]) der ersteren Base in die letztere. Während das Apocinchen durch Chlorzinkammoniak und Salmiak selbst bei 300°—310° nicht verändert wird, lässt

---

[1]) Vgl. R. Schmitt, Bildung von Chinon aus p-Amidophenol bei Einwirkung von Bleisuperoxyd in verdünnter kalter schwefelsaurer Lösung. Dies. Journ. [2] 19, 317.

[2]) Vorläufige Mittheilung Koenigs, Ber. 27, 903.

sich im Apochinen durch Erhitzen mit einem Gemisch dieser beiden Reagentien auf 240°—250° das Hydroxyl des Chinolinrestes durch die Amidogruppe vertreten. Durch Diazotiren der so entstehenden Amidoverbindung und darauf folgendes Kochen mit Alkohol und Kupferpulver gelingt dann die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff. Die hierbei resultirende Verbindung ist vollkommen identisch mit Apocinchen. Die para-Stellung des Hydroxyls im Chinolinrest des Apochinens folgt aus der von Skraup nachgewiesenen p-Stellung des Methoxyls in der Chininsäure, dem Oxydationsprodukt des Chinins und seiner Derivate.

Chinen und Cinchen verhalten sich nicht nur kochender concentrirter Bromwasserstoffsäure gegenüber vollkommen analog, sondern sie werden auch durch wässrige Phosphorsäure bei höherer Temperatur an derselben Stelle des Moleküls gespalten. Man darf daher das Chinen betrachten als Cinchen, in welchem das para-Wasserstoffatom des Chinolinrestes vertreten ist durch Methoxyl, und man kann daher für diese beiden Anhydrobasen der Chinaalkaloïde die aufgelösten Formeln $C_9H_5(OCH_3)N.C_{10}H_{14}N$ und $C_9H_6N.C_{10}H_{14}N$ schreiben, in welchen die mit dem Chinolinrest verbundenen Atomcomplexe $C_{10}H_{14}N$ dieselbe Structur besitzen.

Wenn nun das Apocinchen und Apochinen sich zweifellos vom $\gamma$-Phenylchinolin ableiten, so fragt es sich: Darf man diesen Schluss ohne Weiteres übertragen auf das Cinchen und Chinen, aus welchen sie entstanden sind, und darf man wohl auch die zugehörigen China-Alkaloïde selbst als $\gamma$-Phenylchinolinderivate betrachten?

Früher glaubte ich diese Frage bejahen zu dürfen. Ich nahm daher früher in der sogen. zweiten Hälfte der Chinabasen d. h. in dem Rest $C_{10}H_{15}(OH)N$, welcher mit dem $\gamma$-Kohlenstoffatom des die erste Hälfte darstellenden Chinolinrestes verbunden ist, einen fertig gebildeten Ring von sechs Kohlenstoffatomen an, welcher dem $\gamma$-Phenylrest des Apocinchens entspricht. Nun machen aber andererseits die folgenden Beobachtungen auch das Vorhandensein eines hydrirten Pyridinrestes in jener zweiten Hälfte dieser Pflanzenbasen wahrscheinlich. Bekanntlich erfolgt nach Butlerow und Wischnegradsky

die Spaltung der Chinaalkaloïde durch schmelzendes Alkali in zwei Phasen. Zunächst gehn Chinolin resp. p-Methoxychinolin über und erst bei energischerem Schmelzen erfolgt der Zerfall der zweiten Hälfte in $\beta$-Aethylpyridin und in niedere Fettsäuren. Bei der Oxydation jener Pflanzenbasen mit Chromsäure erhielt Skraup ausser den $\gamma$-Carbonsäuren des Chinolins oder p-Methoxychinolins die Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$, welche beim Erhitzen[1]) mit concentrirter Schwefelsäure Kohlensäure verliert und reichlich $\gamma$-Pikolin liefert, und welche Skraup als eine Dicarbonsäure des Hexahydro-$\gamma$-Pikolins auffasst. Ferner erhielt ich[2]) aus dem von mir aufgefundenen Merochinen $C_9H_{15}NO_2$, welches neben Cincholoiponsäure als Oxydationsprodukt der Chinaalkaloïde und ferner auch als hydrolytisches Spaltungsprodukt des Cinchens und Chinens auftritt, durch Erhitzen mit salzsaurer Sublimatlösung auf 250° neben Kohlensäure $\gamma$-Methyl-$\beta$-Aethylpyridin. Das Merochinen ist wahrscheinlich eine Carbonsäure des $\gamma$-Methyl-$\beta$-Vinylpiperidins.

Will man in dem einwerthigen tertiären Atomcomplex $C_{10}H_{15}(OH)N$, welcher die zweite Hälfte der Chinaalkaloïde ausmacht, sowohl einen Benzolring wie auch einen hydrirten Pyridinrest annehmen, so könnte man an einen hydrirten Chinolin- oder Isochinolinrest denken oder etwa an eine ähnliche Combination eines hydroaromatischen mit einem Piperidinrest, wie sie Merling früher für das Tropin angenommen hat. Zur Annahme eines Phenylpyridin-Skeletts in jener zweiten Hälfte reicht die Zahl der Kohlenstoffatome nicht aus. Der Wasserstoffreichthum weist darauf hin, dass auch der aromatische Rest wenigstens theilweise hydrirt sein müsste.

Die Annahme eines bereits fertig gebildeten Ringes von sechs Kohlenstoffatomen in der zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde hat nun aber meines Erachtens aus folgendem Grunde bedeutend an Wahrscheinlichkeit verloren. Dieselben Anhydrobasen jener Alkaloïde, das Cinchen und Chinen, welche bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in die unzweifelhaften $\gamma$-Phenylchinolinderivate Apocinchen und

---

[1]) Skraup, Wiener Monatsh. 17, 368.
[2]) Koenigs, Ber. 27, 1501.

Apochinen übergehen, konnte ich durch Erhitzen mit wässriger 25procentiger Phosphorsäurelösung auf 170°—180° in glatter Weise spalten in $\gamma$-Methylchinolin (Lepidin) resp. p-Methoxylepidin einerseits und in Merochinen $C_9H_{15}NO_2$ andrerseits. Diese Spaltung erfolgt unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cinchen}}{C_{19}H_{20}N_2} + 2H_2O = CH_3.C_9H_6N + C_9H_{15}NO_2.$$

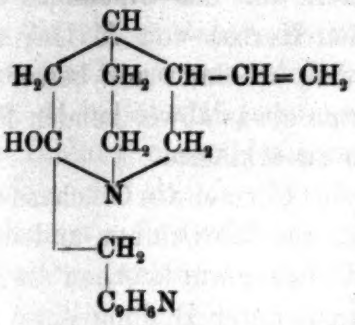
Betrachtet man nun das Cinchen als ein $\gamma$-Phenylchinolinderivat, so müsste also bei dieser Reaction der allerdings wohl theilweise hydrirt anzunehmende Benzolring des $\gamma$-Phenylrestes zerrissen werden und das eine Kohlenstoffatom desselben mit dem $\gamma$-Kohlenstoff des Chinolins in Form von Methyl verbunden bleiben. Undenkbar wäre ja am Ende eine derartige Zerreissung eines theilweise hydrirten Benzolrings durch Hydrolyse nicht. Indessen möchte ich doch der anderen Annahme den Vorzug geben, dass nämlich in den Chinaalkaloïden und den zugehörigen Anhydrobasen die zweite Hälfte überhaupt noch keinen Ring von sechs Kohlenstoffatomen fertig gebildet enthält, sondern dass der $\gamma$-Phenylrest des Apocinchens sich erst beim Kochen des Cinchens mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bildet aus einer vorher offenen ungesättigten Kette von sechs Kohlenstoffatomen. In den letzten Jahren sind ja mehrfach ziemlich glatt erfolgende Ringschliessungen aus Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten zu aromatischen oder hydroaromatischen Substanzen beobachtet worden. Ich erinnere nur an den durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkten Uebergang[1]) von Pseudoionon in Ionon.

Bei dem folgenden vorläufigen Versuch einer Formulirung des Cinchens und Cinchonins sind diejenigen Constitutionsformeln für die hydrolytischen Spaltungsprodukte des Cinchens, das Apocinchen und das Merochinen, sowie für das Oxydationsprodukt der letzteren Verbindung, die Cincholoiponsäure, zu Grunde gelegt, welche nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen von Skraup und von mir zur Zeit die wahrscheinlichsten sind, welche aber noch weiterer experimenteller Stützen bedürfen.

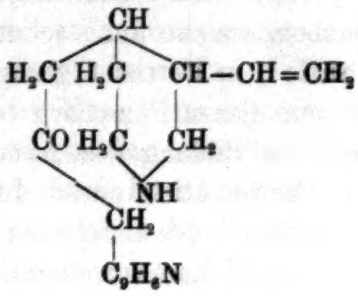
---

[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. 26, 2699.

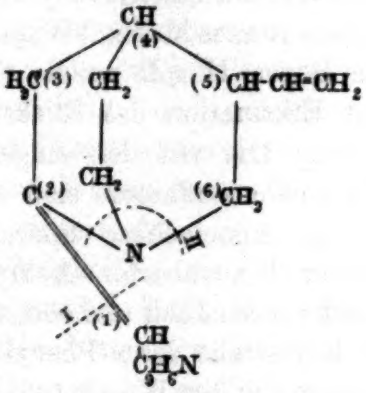
Cinchonin

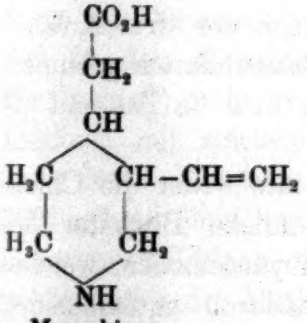


Cinchotoxin

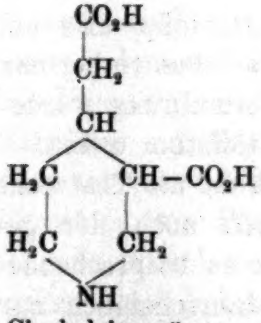


Cinchen

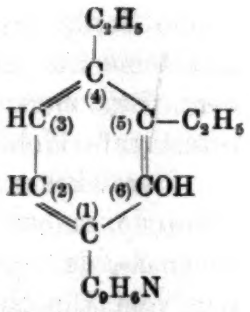




Merochinen



Cincholoiponsäure



Apocinchen.

Der Umstand, dass aus der tertiären zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde und ihrer Anhydrobasen bei Oxydation oder hydrolytischer Spaltung Produkte entstehen, welche wie das Merochinen und die Cincholoiponsäure eine Imidogruppe enthalten, erklärt sich am Besten durch die Annahme von Miller's und Rohde's, dass nämlich das Stickstoffatom des Piperidinrings auch noch mit einem Kohlenstoffatom der in der $\gamma$-Stellung befindlichen Seitenkette verbunden ist, und dass bei diesen Reactionen ebenso wie beim Uebergang des bitertiären Cinchonins in das tertiär-secundäre Cinchotoxin diese Bindung

gesprengt wird. Die obigen Formeln für das Cinchonin und Cinchen, welche auch schon von den Herren von Miller und Rohde[1]) in Betracht gezogen wurden, scheinen mir besser als die von diesen Forschern bevorzugten etwas abweichenden Formeln die Bildung des Apocinchens zu erklären.

Die punktirte gerade Linie I in der Formel des Cinchens soll die Spaltung des Cinchens in Lepidin und Merochinen andeuten. Durch Aufnahme von einem Molekül Wasser würde schon die Abspaltung von Lepidin erfolgen können unter Bildung eines den Säureamiden entsprechenden innern Anhydrids des Merochinens, welches dann leicht ein zweites Molekül Wasser aufnehmen würde.

Der punktirte Bogen II soll an die unter Aufnahme von Wasser erfolgende Elimination des Stickstoffs (in Form von Ammoniak) erinnern. Die mit den eingeklammerten Zahlen (1)—(6) versehenen Kohlenstoffatome sind es, welche sich dabei zum $\gamma$-Phenylrest des Apocinchens zusammenschliessen. Die Herausbildung zweier benachbarter Aethylgruppen im Apocinchen wird hiernach verständlich und ebenso die Ortho-Stellung des Hydroxyls zur Bindestelle des $\gamma$-Phenyl- und Chinolinrestes, da das Sauerstoffatom bei der Wasseraufnahme wahrscheinlich an die Stelle des Stickstoffs, also an eines der drei Kohlenstoffatome tritt, mit welchen vorher das Stickstoffatom gebunden war. Bei obiger Formulirung würde es also an das mit (6) bezeichnete Kohlenstoffatom treten.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass weder die Chinaalkaloïde selbst noch auch der gewöhnliche Begleiter des Cinchens, das später zu besprechende Dihydrocinchen, welches sich vom Cinchen wahrscheinlich nur dadurch unterscheidet, dass es an Stelle der Vinylgruppe Aethyl enthält, beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure Ammoniak abspalten und dass dieselben keine dem Apocinchen ähnliche Base zu bilden vermögen. Die ersteren addiren einfach Halogenwasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung des Vinyls; das Dihydrocinchen bleibt unverändert. Ebenso leicht wie die Chinabasen lagert auch das Cinchen ein Molekül Bromwasserstoff an Kohlenstoff an, und zwar erfolgt diese Addition[2]) schon bei gewöhnlicher

[1]) Ber. 28, 1059. Vergleiche auch die vortreffliche Monographie von A. Pictet: La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. 2. Aufl., S. 258.

[2]) Comstock u. Koenigs, Ber. 20, 2522.

Temperatur, wenn man die Base in stärkster rauchender Säure zwei Tage lang stehen lässt. Erhitzt[1]) man Cinchen mit dieser stärksten Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 180°—190°, so bildet sich keine nachweisbare Menge von Apocinchen. Zur Bildung dieser Base und zur Abspaltung von Ammoniak scheint also das Vorhandensein von zwei Kohlenstoffdoppelbindungen erforderlich zu sein, die eine ist in der Vinylgruppe enthalten, welche in den Chinaalkaloïden angenommen wird, die zweite Doppelbindung bildet sich erst beim Uebergang dieser Pflanzenbasen in ihre Anhydroverbindungen. An dieser zweiten Doppelbindung ist offenbar dasjenige Kohlenstoffatom betheiligt, welches den Zusammenhalt der zweiten „Hälfte" mit dem Chinolinrest vermittelt, und welches bei der Hydrolyse des Cinchens mittelst Phosphorsäure sich von seinen Nachbarn loslöst, und welches sich dann in der Methylgruppe des dabei gebildeten Lepidins wiederfindet.

Grössere Schwierigkeiten als die Herausbildung eines Benzolrings aus der zweiten Hälfte des Cinchens beim Uebergang in das Apocinchen bietet der Erklärung die so auffallend leicht erfolgende Elimination des Stickstoffs jenes Restes in Form von Ammoniak, während derselbe in den Chinaalkaloïden und in den Piperidinbasen bedeutend fester gebunden ist. Hofmann[2]) giebt an, dass Piperidin selbst nach Tage langem Erhitzen mit stärkster Salzsäure auf 300° unverändert bleibt. Erst durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 300° gelang ihm die Aufspaltung von Piperidin- und Pyridinbasen unter Bildung von Ammoniak und von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe. Auch bei Annahme eines Pyrrolidin- statt eines Piperidinrings würde diese Schwierigkeit nicht gehoben werden. Denn auch aus dem Pyrrolidin scheint durch Halogenwasserstoffsäuren nicht so leicht Ammoniak losgelöst zu werden, worauf schon die Bildung desselben aus Pyrrolin — durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 240° bis 250° — hinweist.

Piperidin- und Pyrrolidinbasen können sich nach Merling und Gabriel auch aus ungesättigten Basen mit offener Kohlen-

---

[1]) Comstock u. Koenigs, Ber. 20, 2676.
[2]) A. W. Hofmann, Ber. 12, 984.

stoffkette bilden durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff. Ferner haben Lipp, Wolffenstein, Hielscher Amidoketone, Amidoaldehyde und Amidoalkohole der Fettreihe in sehr glatter Weise in hydrirte Pyridin- und Pyrrolderivate überführen können. Man könnte daher wohl fragen: Ist in der zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde ein Piperidin- oder Pyrrolidinring fertig gebildet oder findet eine derartige Ringschliessung erst statt bei der Oxydation jener Pflanzenbasen oder beim Uebergang derselben in ihre Anhydroverbindungen (Cinchen und Chinen) oder bei der Hydrolyse des Cinchens? Nimmt man in der zweiten Hälfte der Chinabasen keinen Piperidin- oder Pyrrolidinring an, dann ist der tertiäre stark basische Charakter dieses Atomcomplexes schwer zu verstehen. Denn das in demselben enthaltene Stickstoffatom kann keine Alkylgruppen tragen, wie u. A. schon die so leicht erfolgende Bildung von Ammoniak aus dem Cinchen beweist.

Die Annahme eines Piperidinrestes im Cinchen und auch in den Chinaalkaloïden hat einstweilen meines Erachtens noch die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, zumal dieselbe die Ueberführung des Merochinens in $\gamma$-Methyl-$\beta$-Aethylpyridin und der Cincholoiponsäure in $\gamma$-Methylpyridin am Ungezwungensten erklärt. Für das Vorhandensein eines Piperidin- oder Pyrrolidinrings in der zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde sprechen ferner auch die Resultate, welche Freund und Rosenstein[1]) bei erschöpfender Methylirung des Cinchonins nach A. W. Hofmann's Methode erhalten haben. Dabei entstand zunächst Monomethyl- und dann Dimethylcinchonin und das Chlormethylat des letztern zerfiel dann beim Kochen mit Natronlauge in Trimethylamin und in eine mit dem Apocinchen isomere Base, welche nicht genauer untersucht wurde. Da sich weder aus dem Chinolin noch aus dem Tetrahydrochinolin der Stickstoff nach dieser Methode eliminiren lässt, und da ferner das Mono- und Dimethylcinchonin bei Oxydation mit Chromsäure reichlich Cinchoninsäure liefern, so kann die erschöpfende Methylirung nur an dem ausserhalb des Chinolinkerns befindlichen Stickstoffatom der zweiten Hälfte stattgefunden haben. Der Verlauf der Reaction ist durchaus analog der erschöpfenden Methylirung des Piperidins oder Pyrrolidins.

[1]) Freund u. Rosenstein, Ann. Chem. 277, 277.

## Experimenteller Theil.

Im Folgenden sollen nur diejenigen Derivate des Apocinchens und Apochinens beschrieben werden, welche in den früheren vorläufigen Mittheilungen in den Berichten nur flüchtig skizzirt waren, während bezüglich der früher schon genügend characterisirten Verbindungen auf die betreffenden Veröffentlichungen verwiesen werden muss.

Zunächst soll kurz die beste Darstellungsmethode für das Apocinchen mitgetheilt werden. Darauf folgt die Besprechung von Nitro- und Amido-Substitutionsprodukten, von Tetrahydroapocinchen, die Schilderung der Oxydationsprodukte des Apocinchens, soweit dieselben nicht schon früher genügend beschrieben sind, darauf die Ueberführung des Apochinens in Apocinchen und zum Schluss das in den Mutterlaugen des Apocinchens aufgefundene Dihydrocinchen.

### Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$.

Durch Behandlung[1]) von getrocknetem salzsaurem Cinchonin mit Phosphorpentachlorid in siedender Chloroformlösung gewinnt man das Cinchoninchlorid, welches sich durch Umkrystallisiren aus trocknem Aether reinigen lässt. Dieses Chlorid wird durch längeres Kochen mit 1 Theil Aetzkali und 4—5 Theilen absoluten Alkohols in Cinchen übergeführt. Die Reinigung dieser Base erfolgt zweckmässig vermittelst des schwer löslichen sauren weinsauren Salzes[2]) und darauffolgendes Umkrystallisiren der Base aus Aether.

Zur Darstellung des Apocinchens kocht man 200 Grm. krystallisirtes Cinchen mit 1000 Ccm. concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) etwa 40 Stunden lang am Rückflusskühler, indem man ab und zu die rothbraune Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen, gelbgefärbten, bromwssserstoffsauren Apocinchen abfiltrirt. Dieses Salz, welches durch Wasser dissociirt, wird scharf abgesaugt, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure ausgewaschen, in Alkohol gelöst, filtrirt, das Filtrat noch heiss mit Ammoniak übersättigt und in viel Wasser ge-

---

[1]) Genauere Vorschrift Comstock u. Koenigs, Ber. 25, 1545.
[2]) Comstock u. Koenigs, Ber. 17, 1985.

gossen. Das in Form eines schwach gefärbten krystallinischen Pulvers gefällte Apocinchen wird dann durch Umkrystallisiren aus heissem, starkem Alkohol leicht farblos erhalten und schmilzt dann bei 209°—210°.

Die Ausbeute an Apocinchen, sowie an Ammoniak beträgt etwa 40% der nach der Gleichung

$$C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3$$

zu erwartenden Menge. In der dunkeln bromwasserstoffsauren Mutterlauge vom Apocinchenhydrobromid ist ausser amorphen bromhaltigen Basen das später zu besprechende Dihydrocinchen $C_{19}H_{22}N_2$ enthalten.

Erhitzt man Cinchen mit bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 180°—190°, so bilden sich keine nachweisbaren Mengen von Apocinchen, sondern bromhaltige Basen. Comstock[1]) und ich wiesen nach, dass Cinchen schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht rauchende Halogenwasserstoffsäure an Kohlenstoff anlagert, aber diese Additionsprodukte scheinen kein Apocinchen mehr zu liefern. Auf die Bildung von Bromwasserstoff-Additionsprodukten ist wohl die nur mässige Ausbeute an Apocinchen zurückzuführen.

Der Beschreibung[2]) der Eigenschaften, der Salze, sowie des Methyl- und Aethyläthers, der Acetylverbindung und Bromsubstitutionsprodukte des Apocinchens habe ich nichts hinzuzufügen. Ich erinnere daran, dass wir erst durch die Analysen des bromwasserstoffsauren, jodwasserstoffsauren und des Platindoppelsalzes, des Monobromapocinchens und Dibromapocinchenäthyläthers die richtige empirische Formel $C_{19}H_{19}NO$ für das Apocinchen festgestellt haben.

Wie schon erwähnt, wird das Apocinchen — und ebenso auch das Monobromapocinchen — vermittelst Chromsäure zu Cinchoninsäure ($\gamma$-Chinolincarbonsäure) oxydirt. Beim energischen Schmelzen mit Natron- oder Kalihydrat nimmt das Apocinchen ein Atom Sauerstoff auf und geht über in das

---

[1]) Ber. 20, 2522.

[2]) Vergl. namentlich Comstock u. Koenigs, Ber. 18, 2379 und 20, 2674.

kaum mehr basische Oxyapocinchen[1]) $C_{19}H_{19}NO_2$, welches wahrscheinlich ein Carbostyrilderivat ist. Ein ähnliches Verhalten habe ich bei verschiedenen Pyridin- und Chinolinderivaten beobachtet, welche durch die Alkalischmelze in $\alpha$-Oxyverbindungen übergeführt werden.

### Nitro- und Amidoapocinchen.

Je nach den Bedingungen bilden sich zwei verschiedene Mononitroderivate. 10 Grm. reines krystallisirtes Apocinchen werden in 80 Ccm. Eisessig gelöst und in die kalte Lösung unter häufigem Umschütteln allmählich 10 Grm. Natriumnitrit eingetragen. Nach eintägigem Stehen wird der gebildete Niederschlag auf dem Filter scharf abgesaugt, mit etwas Eisessig und später mit Wasser gewaschen und dann in heisser überschüssiger verdünnter Natronlauge (1 Volum 20%ige Lauge mit 3 Volum Wasser verdünnt) gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz als orangerothe Krystallmasse aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Natronlauge gereinigt wird. Das Salz wird durch Essigsäure zerlegt und das in Freiheit gesetzte Nitroapocinchen aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Farblose Nädelchen, die bei etwa 228° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde diese Verbindung bei 100° getrocknet; übrigens verlor dieselbe auch bei weiterem Erhitzen auf 150° nichts an Gewicht.

1. 0,1870 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. Stickstoff bei 23° und 713 Mm. Druck.

0,1941 Grm. Subst. gaben 0,5081 Grm. Kohlensäure und 0,1010 Grm. Wasser.

2. 0,1976 Grm. Subst. gaben 0,5148 Grm. $CO_2$ und 0,0959 Grm. $H_2O$.

3. 0,1988 Grm. Subst. gaben 0,5173 Grm. $CO_2$ und 0,1074 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | | Berechnet für |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | $C_{19}H_{18}N_2O_3$: |
| C = | 71,39 | 71,05 | 70,96 | 70,81 % |
| H = | 5,72 | 5,39 | 5,99 | 5,59 „ |
| N = | 9,03 | — | — | 8,69 „ |

Zu Analyse I und II wurde dasselbe Präparat verwandt, zu Analyse III ein solches zweiter Darstellung. Die Substanz

[1]) Koenigs, Ber. 14, 1858; Comstock und Koenigs, das. 17, 1968, 18, 2379 und 20, 2685.

war krystallwasserfrei und gab nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Versetzt man die heisse, salzsaure, verdünnte, alkoholische Lösung des Nitroapocinchens mit Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten das Platindoppelsalz als orangegelbes Krystallpulver aus. Dasselbe dissociirt sehr leicht durch Wasser und muss daher mit verdünnterSalzsäure ausgewaschen werden. Dasselbe war krystallwasserfrei.

0,2229 Grm. Subst., bei 140° getrocknet, hinterliessen 0,0404 Grm. Platin.

| | Gefunden: | Berechnet für $(C_{19}H_{18}N_2O_3)_2H_2PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt = | 18,13 | 18,45 %. |

Das schön orangeroth gefärbte Natriumsalz wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, welche bei 150° entweichen.

0,2120 Grm. vacuumtrocknes Salz verloren bis 150° 0,0164 Grm. an Gewicht.

0,1956 Grm. Salz (bei 150° getrocknet) gaben 0,0398 Gm. $Na_2SO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{17}NaN_2O_3$: |
|---|---|---|
| Na = | 6,59 | 6,68 %. |

| | Gefunden: | Ber. für $C_{19}H_{17}NaN_2O_3 + 1^1/_2\ H_2O$: |
|---|---|---|
| Wassergehalt | 7,73 | 7,28 %. |

Dem Natriumsalz sehr ähnlich ist das Kaliumsalz. Beide sind in verdünnten Alkalilaugen bedeutend schwerer löslich, als in Wasser. In Alkohol sind die beiden Salze leicht löslich.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Höllensteinlösung zur Lösung des Natriumsalzes als gelber amorpher Niederschlag aus. Durch Kochen des bei 100° getrockneten Silbersalzes mit der äquimolekularen Menge Jodäthyl und absolutem Alkohol erhielt ich den Aethyläther des Nitroapocinchens, welcher aus Alkohol in gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt ca. 124° krystallisirt. Aus überschüssiger Salzsäure krystallisirt das farblose salzsaure Salz. Durch Reduktion des Aethers mit Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich die entsprechende Amidoverbindung gewinnen, die in Aether und Alkohol leicht löslich ist. Erwärmt man diesen Amidoäther mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so

scheidet sich das Sulfat aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in goldgelben, concentrisch gruppirten Blättchen ab, die sich in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe lösen. Die Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyl gelang nicht.

Zur Reduktion werden 6 Grm. Nitroapocinchen vom Schmelzp. 228°, mit 120 Kubikcm. concentrirter Salzsäure angerührt, in eine Lösung von 18 Grm. Zinnsalz in 120 Kubikcm. concentrirter Salzsäure eingetragen und 2—3 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Das Nitroapocinchen geht dabei allmählich vollständig in Lösung. Die filtrirte und eingedampfte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser das gelbe Salz der gebildeten Amidoverbindung vollständig ans. Dasselbe wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und mittelst Soda zerlegt. Durch kochenden Sprit entzieht man dem Niederschlag das Amidoapocinchen, welches aus der eingeengten alkoholischen Lösung in nahezu farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 220° auskrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 4,5 Grm. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Sprit umkrystallisirt und bei 140° getrocknet.

0,1818 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. Stickstoff bei 15,5° und 708 Mm. Bar.

0,1836 Grm. Substanz gaben 0,5248 Grm. $CO_2$ u. 0,1195 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O$: |
|---|---|---|
| C = | 77,95 | 78,08 % |
| H = | 7,23 | 6,85 „ |
| N = | 9,89 | 9,59 „. |

Das Amidoapocinchen $C_{19}H_{18}(NH_2)NO$ giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen: rothgefärbte mit verdünnter Essigsäure oder mit verdünnten, zur völligen Lösung nicht hinreichenden Mineralsäuren, dagegen hellgelb gefärbte mit überschüssigen Mineralsäuren. Durch schwefelsaure Chromsäurelösung wird dasselbe zu Cinchoninsäure oxydirt, welche in bekannter Weise mittelst des schwer löslichen charakteristischen Kupfersalzes isolirt und ausserdem durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Das Amidoapocinchen muss also die Amidogruppe ausserhalb des Chinolinkerns in dem $\gamma$-Phenylrest enthalten.

Wie schon Eingangs erwähnt, nimmt die schwach gelb gefärbte, verdünnte Lösung der Amidoverbindung in über-

schüssiger verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Bleisuperoxyd eine intensiv rothe Farbe an, welche beim Versetzen mit schwefliger Säure wieder in Hellgelb umschlägt. Wenn man die kalte schwefelsaure Lösung des Amidoapocinchens unter zeitweiligem Zusatz von kleinen Mengen Bleisuperoxyd längere Zeit schüttelt, die rothe Lösung filtrirt, das Filtrat mit schwefliger Säure behandelt und nach dem Abstumpfen der grössten Menge Schwefelsäure durch Alkali und schliesslichen Zusatz von Natriumacetat die hellgelbe Lösung wiederholt mit Essigäther ausschüttelt, so scheidet sich beim Verdunsten des Essigäthers eine rothgelbe, zum Theil krystallinische Substanz ab. Die methylalkoholische Lösung derselben setzte bei langsamerem Verdunsten eine leider nur sehr geringe Menge schwach gelblicher Krystalle ab, welche gegen 251° schmelzen und welche vielleicht das hierbei entstandene Hydrochinon darstellen.

Ein von obigem Nitroapocinchen verschiedenes Mononitroderivat entsteht, wenn man 2 Grm. krystallisirtes Apocinchen allmählich einträgt in ein kaltes Gemisch von 8 Ccm. Eisessig und 8 Ccm. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,38). Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird Wasser hinzugesetzt, wobei das Ganze zu einem Brei fast farbloser krystallinischer Schuppen des salpetersauren Salzes erstarrt, welches aus heissem Wasser schön krystallisirt. Die durch kohlensaures Ammoniak in Freiheit gesetzte Base ist wenig gefärbt, wird an der Luft dunkler und scheint wasserhaltig zu sein, da sie schon unter 100° unscharf unter Gasentwicklung schmilzt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Essigäther und Chloroform, vorübergehend auch in Aether, ferner in heissem Benzol, aus welchem sie sich gallertartig ausscheidet. Die Base selbst krystallisirt nicht leicht, giebt aber gut krystallisirte Salze mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Das salzsaure Salz krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Säure mit 4 Vol. Wasser verdünnt) in farblosen, glänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser, von welchen zwei Moleküle bei 100° entweichen. Dabei färbt sich das Salz gelb; erhitzt man höher, so schmilzt es bei 150°—160° unscharf unter Zersetzung.

0,7238 Grm. salzsaures Salz, 12 Stunden lang im Vacuum Exsiccator getrocknet, verloren bei 100° 0,0667 Grm. an Gewicht.

0,2010 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4453 Grm. $CO_2$ und 0,1024 Grm. $H_2O$.

0,1883 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 14,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 717 Mm. Bar.

| | Gefunden: | Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_3$, $HCl+H_2O$: |
|---|---|---|
| C = | 60,42 | 60,56 % |
| H = | 5,66 | 5,58 „ |
| N = | 8,13 | 7,43 „. |

Der gefundene Wasserverlust bei 100° betrug 9,21 %, während sich 8,73 % berechnen unter der Voraussetzung, dass die Verbindung $C_{19}H_{18}N_2O_5,HCl+3H_2O$ bis 100° zwei Moleküle Wasser verliert.

Es scheint also in dieser Verbindung ein isomeres Mononitroapocinchen vorzuliegen, welches indessen nicht weiter untersucht wurde.

## Tetrahydroapocinchen $C_{19}H_{23}NO$.

Als Chinolinderivat lagert das Apocinchen bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4 Wasserstoffatome an den Pyridinkern an. 10 Grm. Apocinchen wurden in 340 Ccm. concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19), 170 Ccm. Alkohol, 170 Ccm. Wasser mit 20 Grm. Zinn unter Rückfluss gekocht, bis alles Zinn gelöst war, was etwa 20 Stunden dauerte. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung, welche die salzsauren Salze des Apocinchens sowie der Tetrahydrobase aufnimmt, durch wiederholtes Waschen mit Wasser von geringen Mengen Zinnverbindungen völlig befreit. Nach Abdestilliren des Chloroforms wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Aether extrahirt. Die eingeengte ätherische Lösung scheidet beim Trocknen mit frisch geglühter Pottasche das unangegriffene Apocinchen ab. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten des Aethers die Tetrahydroverbindung als ein hellgelbes, in den meisten organischen indifferenten Lösungsmitteln leicht lösliches Harz. Dasselbe geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid über in das krystallisirte Diacetyl-Tetrahydroapocinchen

$$C_{19}H_{21}N\begin{matrix}OC_2H_3O\\ .C_2H_3O\end{matrix}$$

welches durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Sprit gereinigt wurde. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 133°—135°. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0,2139 Grm. Subst. gaben 0,5921 Grm. $CO_2$ und 0,1482 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_3$: |
|---|---|---|
| C = | 75,49 | 75,62 % |
| H = | 7,69 | 7,40 „. |

Das Diacetyl-Tetrahydroapocinchen löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, schwer in Ligroïn. Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder mit bromwasserstoffhaltigem Alkohol wird es leicht verseift. Das bromwasserstoffsaure Salz des durch Verseifen von krystallisirter Diacetylverbindung gewonnenen Tetrahydroapochinens krystallisirte aus verdünntem Alkohol. Soda fällte aus dem Salz die Base in gelblichen Flocken vom Schmelzp. 45°—50°.

In ähnlicher Weise wie das Apocinchen lassen sich auch Homapocinchen und Apochinen hydriren. Durch energisches Schmelzen von p-Phenol-$\alpha$-Tetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.C_6H_4OH$, einem Derivat des $\alpha$-Phenylchinolins, mit 20 Theilen Aetzkali hat Weidel[1]) p-Oxybenzoësäure erhalten. Ehe der Abbau des Apocinchens zum $\gamma$-Phenylchinolin gelungen war, hatten wir versucht, in derselben Weise — durch Kalischmelze — das vierfach hydrirte Apocinchen, Homapocinchen und Apochinen in aromatische Oxysäuren überzuführen, aus deren Zusammensetzung und Structur wir Anhaltspunkte für die Constitution jener Basen zu gewinnen hofften. Wir erhielten indessen so nur sehr geringe Mengen ätherlöslicher Säuren, welche mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gaben. Ein Controllversuch zeigte uns dann, dass auch das amorphe Reduktionsprodukt des Chinolins, das Tetrahydrodichinolin $(C_9H_{11}N)_2$, sowie das p-Oxy-Tetrahydrochinolin, welches wir durch Kochen des käuflichen Thallins von Skraup mit concentrirter Bromwasserstoffsäure leicht darstellen konnten, bei energischem Schmelzen mit Kali geringe Mengen ähnlicher Säuren liefern. Zur Aufklärung der Structur complicirter Chinolinderivate scheint diese Reaction daher wenig geeignet zu sein.

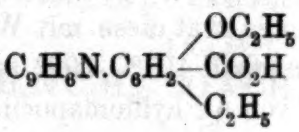
Wir hatten dann das Tetrahydroderivat des Apo- und Homapocinchens durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in die

[1]) Wiener Monatshefte 8, 136.

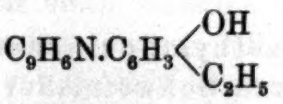
Phosphorsäureäther übergeführt und versucht, durch Oxydation der alkalischen Lösungen mit Permanganat den hydrirten Chinolinrest zu zerstören und so Phosphorsäureäther aromatischer Oxysäuren zu erhalten, welche sich aus dem durch die Phosphorsäure geschützten Phenolrest ($C_{10}H_{14}OH$) bilden sollten. Indessen gaben auch diese Versuche wenig befriedigende Resultate. Ebenso wenig führte uns die Oxydation der Apocinchenphosphorsäure oder des Jodmethylats des Apocinchenäthyläthers mit alkalischer Permanganatlösung zum Ziel, welches dann endlich durch die schrittweise durchgeführte Oxydation des Aethyläthers erreicht wurde.

### Oxydationsprodukte des Apocinchens.

Die ganze Stufenfolge derselben, welche vom Apocinchen zum Phenolchinolin führt, habe ich bereits in der Einleitung zusammengestellt. Von diesen Abbauprodukten sind die Aethylapocinchensäure



und das Homapocinchen



schon früher[1]) hinreichend beschrieben worden. Bei der Oxydation des Aethyläthers des Apocinchens oder „Aethylapocinchens“ mit verdünnter Salpetersäure treten ausser dem Hauptprodukt der Aethylapocinchensäure nicht saure Nebenprodukte in ziemlich erheblicher Menge auf, die sich zwar durch die verschieden stark basische Eigenschaften einigermassen trennen lassen, deren vollständige Entwirrung uns indessen nicht gelungen ist. Darunter befindet sich in geringer Menge eine mit Wasserdampf flüchtige basische Verbindung, welche aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 101°—102° krystallisirt. Die Analyse des Platinsalzes, welches sich in Form eines krystallinischen orangegelben Pulvers abschied und welches durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heisser, stark verdünnter Salzsäure gereinigt war, führte zu

[1]) Comstock u. Koenigs, Ber. 18, 2379 und 20, 2674.

Zahlen, welche den für die Verbindung eines Chinolinaldehyds $C_9H_6N.CHO$ berechneten nahe kommen. Das Salz wurde bei 110° getrocknet.

0,2130 Grm. Substanz hinterliessen 0,0582 Grm. Platin.
0,1580 Grm. Substanz gaben 0,1924 Grm. $CO_2$ u. 0,0322 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Ber. für $(C_{20}H_{16}N_2O_2)PtCl_6$: |
|---|---|---|
| C = | 33,21 | 33,18 % |
| H = | 2,26 | 2,22 „ |
| Pt = | 27,32 | 26,86 „. |

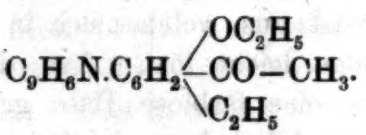
In der That lieferte die Base beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung reichlich Cinchoninsäure. Es scheint demnach die bei 101°—102° schmelzende Substanz viel von dem bisher noch nicht bekannten $\gamma$-Chinolinaldehyd zu enthalten. Indessen muss demselben noch eine kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Substanz beigemengt sein, da die Verbrennung der freien Base einen um 1,3 % zu hohen Kohlenstoff- und um 0,3 % zu niedrigen Wasserstoffgehalt ergab. In geringer Menge trat diese mit Wasserdampf flüchtige Verbindung vom Schmelzp. 101°—102° auch auf beim Kochen von Apocinchen oder von Aethylhomapocinchen mit verdünnter Salpetersäure.

### Oxydation von Aethylapocinchen mit Braunstein und Schwefelsäure.

Bei derselben entstehen Ketoäthylapocinchen, Aethylapocinchensäure und das Lakton der Aethylapocinchenoxysäure. Je 10 Grm. lufttrockenes, schwefelsaures Aethylapocinchen, in 150 Kubikcm. 20 procent. Schwefelsäure und 300 Kubikcm. Wasser heiss gelöst, werden allmählich mit 40 Grm. gepulvertem Braunstein versetzt und 16 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, darauf heiss filtrirt und das beim Erkalten auskrystallisirende Gemenge schwefelsaurer Salze abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Weitere Mengen der Oxydationsprodukte schieden sich als Sulfate aus, nachdem das Filtrat etwa auf die Hälfte des Volums eingeengt und die Schwefelsäure zum Theil durch Soda abgestumpft war. Die Sulfate wurden dann mit überschüssiger verdünnter Sodalösung behandelt. Das ungelöst bleibende Keton und Lakton werden in Sprit aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus abso-

lutem Alkohol von einander getrennt, in welchem das Lakton bedeutend schwerer löslich ist als das Keton. Zur Trennung von etwa unverändert gebliebenem Aethylapocinchen wird das Keton mit Ligroïn behandelt, von welchem es viel weniger leicht aufgenommen wird, als ersteres. Die in der Soda gelöste Aethylapocinchensäure wird durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit Essigsäure gefällt. 210 Grm. lufttrockenes schwefelsaures Aethylapocinchen, welche höchstens 140 Grm. der freien Base enthalten, lieferten bei der Oxydation etwa 50 Grm. aus Sprit krystallisirtes Lakton, 11 Grm. Aethylapocinchensäure und etwas mehr als 3 Grm. Keton. Bei Anwendung von Bleisuperoxyd statt des Braunsteins entstehen dieselben Oxydationsprodukte, indessen scheint dabei mehr Keton und weniger Lakton zu entstehen.

Ketoäthylapocinchen,



Dasselbe krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in farblosen Wärzchen, die zur völligen Entfernung von Aethylapocinchen noch mit leichtflüchtigem Ligroïn ausgekocht wurden. Schmelzp. 104°—106°.

1. 0,1443 Grm. Subst., bei 120°—130° getrocknet, gaben 0,4201 Grm. $CO_2$ und 0,0897 Grm. $H_2O$.

2. 0,2058 Grm. Subst., bei 120°—130° getrocknet, gaben 0,5978 Grm. $CO_2$ und 0,1275 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$: |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C = | 79,39 | 79,22 | 78,99 % |
| H = | 6,90 | 6,88 | 6,58 „ . |

Analyse I bezieht sich auf ein aus 50procent. Weingeist umkrystallisirtes Präparat, welches unscharf bei 103°—105° schmolz, Analyse II auf eine Substanz neuer Darstellung, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn gereinigt bei 104°—106° schmolz.

Das Ketoäthylapocinchen löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, bedeutend weniger leicht in Ligroïn.

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in feinen verfilzten Nädelchen. Das Sulfat scheidet sich aus heisser, verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten gelatinös aus.

Durch längeres Kochen des Ketons mit 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin und 6 Theilen 90procent. Alkohol wurde das Oxim erhalten, welches aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt bei 181°—184° schmolz.

0,1868 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 15,5 Ccm. Stickstoff bei 22° und 715 Mm. Bar.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$: |
|---|---|---|
| N = | 8,88 | 8,38 %. |

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in verdünnter Natronlauge, aus welcher es durch Kohlensäure gefällt wird.

Kocht man 0,5 Grm. Ketoäthylapocinchen mit 3 Kubikcm. concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallisirtes, gelbes Salz aus, welches sich in überschüssiger, verdünnter Natronlauge leicht löst. Aus dieser Lösung wird durch Kohlensänre eine farblose Base gefällt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt den Schmelzpunkt des Homapocinchens zeigte. Auch in den sonstigen Eigenschaften sowie in dem Schmelzpunkt des bromwasserstoffsauren Salzes ergab sich völlige Uebereinstimmung mit dem Homapocinchen. Die Einwirkung der Bromwassersoffsäure verläuft also nach folgender Gleichung:

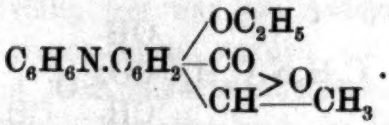
$$C_9H_6N.C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\CO-CH_3\\C_2H_5\end{cases} + H_2O + HBr = C_9H_6N.C_6H_2\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases} + C_2H_5Br + C_2H_4O_2.$$

In der That liess sich Essigsäure in dem Reactionsprodukt vermittelst der Essigätherreaction nachweisen. Es findet also nicht nur, wie zu erwarten war, Verseifung der Oxäthylgruppe statt, sondern gleichzeitig erfolgt auch auffallender Weise die Loslösung des an Kohlenstoff gebundenen Acetylrestes ($CO.CH_3$) in Form von Essigsäure. Ich habe das Verhalten eines einfachen Methylketons und zwar des leicht zugänglichen p-Amidoacetophenons [1]) gegen Bromwasserstoffsäure

[1]) Klingel, Ber. 18, 2688.

geprüft und habe beobachtet, dass dasselbe zwar nicht beim Kochen, wohl aber beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200°—210° reichlich Anilin abspaltet.

Lakton der Aethylapocinchenoxysäure,



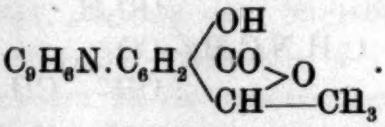
Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Sprit gereinigt. Farblose Kryställchen vom Schmelzp. 212° bis 213°.

0,1344 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,3714 Grm. $CO_2$ und 0,0697 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_3$: |
|---|---|---|
| C = | 75,36 | 75,23 % |
| H = | 5,76 | 5,33 „. |

Schwer löslich in Wasser, Aether, Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Methyl- oder Aethylalkohol. Giebt mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure gut krystallisirte, farblose Salze. Das in Soda und Natronlauge unlösliche Lakton wird durch Kochen mit alkoholischen Alkalien leicht aufgespalten und in die in Wasser leicht löslichen Salze der zugehörigen Aethylapocinchenoxysäure übergeführt, aus welchen Lösungen durch Kohlensäure Nichts ausfällt. Fügt man zu diesen wässrig-alkalischen Lösungen vorsichtig unter Abkühlen verdünnte Schwefelsäure hinzu, so fällt ein Niederschlag aus, der sich sowohl in überschüssiger Schwefelsäure wie auch in Soda löst. Kocht man aber die mit überschüssiger Säure angesäuerte Lösung einige Zeit, so wird die ursprüngliche, in kalter Natronlauge und in Soda unlösliche Verbindung vom Schmelzp. 212° regenerirt. Dieselbe besitzt also den Charakter eines Laktons. Man kann das Lakton auch in der Weise reinigen, dass man dasselbe durch Erwärmen mit alkoholischem Kali anfspaltet, den Alkohol verjagt, die wässrig-alkalische Lösung von etwa beigemengten Verunreinigungen wie z. B. Ketoäthylapocinchen oder Aethylapocinchen durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether befreit, darauf mit überschüssiger Salzsäure erwärmt und das regenerirte Lakton mit Soda fällt und durch Umkrystallisiren aus Sprit reinigt.

Kocht man 2 Grm. reines Lakton mit 30 Kubikcm. concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler, bis sich eine Probe klar in überschüssiger Natronlauge löst — etwa 10 Stunden lang —, so erhält man das Lakton der Apocinchenoxysäure



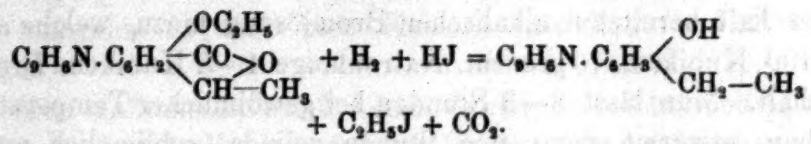
Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser, saugt das ausgeschiedene, wenig gefärbte, bromwasserstoffsaure Salz ab, zersetzt dasselbe mit Natriumbicarbonat in der Kälte und krystallisirt den voluminösen farblosen Niederschlag zweimal aus 60—70 procent. Weingeist um. Das so erhaltene Lakton der Apocinchenoxysäure krystallisirt in farblosen, verfilzten Nädelchen, schmilzt gegen 274°, sintert aber schon stark bei 260°.

0,1948 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,5287 Grm. $CO_2$ und 0,0854 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$: |
|---|---|---|
| C = | 74,01 | 74,22 % |
| H = | 4,87 | 4,46 „ . |

Löst sich leicht in kochendem Alkohol, sowie ln Eisessig, wenig in Aether und etwas in siedendem Wasser. Leicht löslich in kalter Natronlauge, in Ammoniak und in Sodalösung, fällt aus diesen Lösungen durch überschüssige Kohlensäure aus. Kocht man aber die Lösung in Natronlauge einige Zeit, so ruft Kohlensäure in der erkalteten Lösung keine Fällung mehr hervor; es hat also Uebergang in das Salz der Oxysäure stattgefunden. Die mit Barytwasser gekochte und durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite Lösung des Laktons der Apocinchenoxysäure nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine deutlich gelbrothe Färbung an.

Wie schon Eingangs erwähnt, entsteht das Lakton der Aethylapocinchenoxysäure auch durch Oxydation von Aethylapocinchensäure mit Braunstein und Schwefelsäure; durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht es sehr glatt in Homapocinchen über nach der Gleichung:



1,5 Grm. sorgfältig gereinigtes Lakton der Aethylapocinchenoxysäure, welches völlig frei war von Aethylapocinchensäure, sowie von Ketoäthylapocinchen, wurden mit 0,3 Grm. amorphem Phosphor und 15 Kubikcm. rauchender Jodwasserstoffsäure 9—10 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute an reinem Homapocinchen betrug 90% der theoretisch möglichen. Ebenso glatt liess sich unter denselben Bedingungen auch das Lakton der Apocinchenoxysäure in Homapocinchen überführen.

Merkwürdig schwer wird das Lakton der Aethylapocinchensäure von oxydirenden Agentien angegriffen, wie z. B. von Salpetersäure oder von schwefelsaurer Chromsäurelösung, welch letztere allmählich zu Cinchoninsäure oxydirt. Besonders auffallend ist aber die Beständigkeit der alkalischen Lösung der Aethylapocinchenoxysäure gegen Permanganat, welches selbst beim Erwärmen nur sehr langsam einwirkt, während andere aromatische Laktone, z. B. das Phtalid nach Baeyer und Hessert durch alkalische Permanganatlösung sehr leicht oxydirt werden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Jod wirkt auf die alkalische Lösung der Aethylapocinchenoxysäure weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen ein, dagegen greift eine Lösung von Brom in überschüssiger Natronlauge mit grösster Leichtigkeit an und oxydirt die Aethylapocinchenoxysäure nahezu quantitativ zu Chinolinphenetoldicarbonsäure unter Abspaltung von einem Kohlenstoffatom in Form von Tetrabromkohlenstoff.

Chinolinphenetoldicarbonsäure,

Zur Darstellung derselben löst man 5 Grm. Lakton der Aethylapocinchenoxysäure in 10 Kubikcm. 20procent. Natronlauge unter Zusatz von Alkohol und Wasser, erwärmt und verjagt den Alkohol vollständig und fügt dann 425 Kubikcm.

einer kalt bereiteten alkalischen Bromlösung hinzu, welche auf je 100 Kubikcm. 10procent. Natronlauge 4—5 Kubikcm. Brom enthält. Man lässt 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann eine Stunde gelinde, schliesslich noch etwa eine Viertelstunde im kochenden Wasserbad, wobei der gebildete Tetrabromkohlenstoff zum Theil in den Hals des Kolbens hinauf sublimirt, setzt dann zur erkalteten Lösung Natriumbisulfit, bis eine Probe beim Ansäuern farblos bleibt, filtrirt vom Tetrabromkohlenstoff ab und fällt aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die entstandene Dicarbonsäure aus. Man reinigt dieselbe durch zweimaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes, welches sich in heisser, stark verdünnter Salzsäure löst und beim Erkalten in voluminösen, weissen Krystallen ausfällt. Dass dieses Salz kein Lakton mehr enthielt, ergab sich aus dem Umstand, dass dasselbe auch nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure sich klar in überschüssiger kalter Sodalösung löste. Das salzsaure Salz dissociirt beim Kochen mit viel Wasser vollständig und lässt die schwer lösliche Dicarbonsäure zurück Man kann sie dann aus 70—80procent. Alkohol oder aus Holzgeist, dem etwas Wasser zugesetzt ist, umkrystallisiren. In beiden Lösungsmitteln ist sie übrigens selbst in der Hitze nur schwer löslich, beim Erkalten scheidet sie sich farblos krystallinisch ab. Sie erwies sich als brom- und schwefelfrei; zur Analyse wurde sie bei 100°—120° getrocknet.

1. 0,2068 Grm. Subst. gaben 0,5090 Grm. $CO_2$ u. 0,0874 Grm. $H_2O$.
2. 0,2123 Grm. Subst. gaben 0,5245 Grm. $CO_2$ u. 0,0882 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{19}H_{15}NO_5$: |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C = | 67,12 | 67,37 | 67,65 % |
| H = | 4,69 | 4,61 | 4,45 „ . |

Zu Analyse II diente ein Präparat neuer Darstellung. Die Säure schmilzt unscharf unter Gasentwicklung gegen 236°. In Wasser, Benzol, Chloroform ist sie ausserordentlich schwer löslich. Kochende, stark verdünnte Mineralsäuren nehmen sie auf und scheiden beim Erkalten die betreffenden Salze aus, welche beim Kochen mit Wasser dissociiren. Der zweibasische Charakter der Säure ergiebt sich aus der Zusammensetzung

des neutralen krystallisirten Kalium-, Natrium- und Silbersalzes.

Das Kaliumsalz, durch Lösen der Säure in überschüssigem Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit heissem, absolutem Alkohol erhalten, krystallisirt beim Erkalten in seideglänzenden, farblosen Nadeln.

0,2116 Grm. Salz, bei 200° getrocknet, gaben 0,0887 Gm. $K_2SO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_5K_2$: |
|---|---|---|
| K = | 18,79 | 18,88 %. |

Das Natriumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet farblose Krystallkrusten, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

0,2172 Grm. Salz, bei 180° getrocknet, gaben 0,0772 Grm. $Na_2SO_4$

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_5Na_2$: |
|---|---|---|
| Na = | 11,51 | 12,07 %. |

Das Ammoniaksalz verliert beim Kochen der wässrigen Lösung allmählich Ammoniak. Das Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Silbersalz fällt aus der heissen wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als kaum löslicher Niederschlag aus. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

1. 0,1733 Grm. Salz hinterliessen 0,0679 Grm. Ag.
2. 0,2152 Grm. Salz hinterliessen 0,0847 Grm. Ag.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_5Ag_2$: |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| Ag = | 39,18 | 39,35 | 39,20 %. |

Behufs Gewinnung des Anhydrids wurde 1 Theil der Chinolinphenetoldicarbonsäure mit 4 Theilen Acetylchlorid im Wasserbad erwärmt, der Ueberschuss an letzterem verjagt, der krystallinische Rückstand in kaltem Chloroform gelöst, die Lösung gut mit Soda und Wasser gewaschen und das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich das Anhydrid in weissen Schuppen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Essigäther wird es in farblosen feinen, verfilzten Nadeln erhalten vom Schmelzp. 210°—211°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz erwies sich als chlorfrei.

0,2028 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5808 Grm. $CO_2$ und 0,0767 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{13}NO_4$: |
|---|---|---|
| C = | 71,38 | 71,47 % |
| H = | 4,20 | 4,07 „ . |

Eine Probe des Anhydrids der Chinolinphenetoldicarbonsäure im Reagirrohr mit Resorcin kurze Zeit auf freier Flamme geschmolzen und nach dem Erkalten in Ammoniak gelöst und in sehr viel Wasser gegossen, zeigte eine intensive prächtige gelbgrüne Fluorescenz. In kalter Sodalösung unlöslich, regenerirt das Anhydrid beim Kochen mit diesem Reagens leicht wieder die Säure, welche durch das salzsaure Salz gereinigt und durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

Die Chinolinphenetoldicarbonsäure giebt bei Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure-Lösung reichlich Cinchoninsäure, enthält also den Chinolinrest noch intakt. Bei zehnstündigem Kochen mit 30 Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure spaltet die Dicarbonsäure Bromäthyl und ein Molekül Kohlensäure ab und geht über in die später zu besprechende Homapocinchensäure.

$$C_9H_6N.C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\CO_2H\\CO_2H\end{cases} + HBr = C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}OH\\\\CO_2H\end{cases} + C_2H_5Br + CO_2.$$

Beim Erhitzen des chinolinphenetoldicarbonsauren Silbers auf 280°—290° entweicht Kohlensäure und es bildet sich eine geringe Menge Phenetolchinolin $C_9H_6N.C_6H_4.OC_2H_5$, welches aus dem krystallinischen, gelben Nitrat in Freiheit gesetzt unscharf gegen 80° schmolz; zur genaueren Identificirung reichte die Menge nicht aus.

Das bei der Darstellung der Dicarbonsäure gebildete flüchtige indifferente bromhaltige Nebenprodukt wurde durch Analyse und Verhalten als Tetrabromkohlenstoff erkannt. Aus Weingeist krystallisirte dasselbe in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 93°—94°.

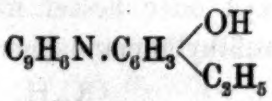
0,2231 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben nach Carius' Methode, auf 200° erhitzt, 0,5062 Grm. AgBr.

| | Gefunden: | Berechnet für $CBr_4$: |
|---|---|---|
| Br = | 96,55 | 96,38 %. |

5 Grm. Lakton der Aethylapocinchenoxysäure gaben 4,7 Grm. Chinolinphenetoldicarbonsäure und 4,5 Grm. Tetrabromkohlenstoff.

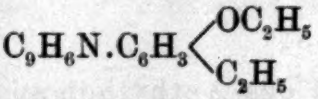
### Oxydation des Aethylhomapocinchens.

Das Homapocinchen

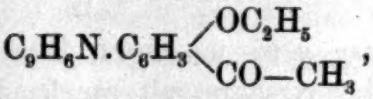


lässt sich am besten gewinnen durch Erwärmen des Laktons der Aethylapocinchenoxysäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 100°. Da das Lakton sich in verhältnissmässig guter Ausbeute und leichter rein erhalten lässt, als die Aethylapocinchensäure, so verdient diese Methode den Vorzug vor dem früher von Comstock und mir (Ber. **20**, 2682) mitgetheilten Verfahren: Kochen der Aethylapocinchensäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Der damaligen Beschreibung des Homapocinchens habe ich nichts hinzuzufügen. Die Oxydation des sauren Phosphorsäureäthers mit alkalischer Chamäleonlösung ergab ein Produkt, welches nach der Verseifung durch kochende Salzsäure Homapocinchensäure in geringer Menge lieferte. Indessen verlief diese Reaction und namentlich die Abspaltung des Phosphorsäurerestes aus dem Oxydationsprodukt wenig glatt. Sehr unbefriedigende Resultate wurden ferner erzielt bei der Oxydation der Aethylapocinchensäure mit alkalischer Permanganatlösung, welche in der Kälte nur sehr langsam einwirkt. Das Homapocinchen lässt sich ebenso leicht wie sein Homologes in den Aethyläther überführen, welchen ich der Kürze halber Aethylhomapocinchen nenne. Derselbe wird durch Ueberführung in das ziemlich schwer lösliche gelbe Sulfat gereinigt. Durch längeres Kochen dieses Sulfats mit verdünnter Salpetersäure wurde neben geringen Mengen einer schwer löslichen, gegen 236° schmelzenden Säure eine nicht saure basische Verbindung erhalten, welche ein farbloses, schwer lösliches Sulfat bildet und aus diesem in Freiheit gesetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in weissen verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 118° schmolz. Der Verbrennung zufolge scheint dieselbe eine Nitroverbindung zu sein.

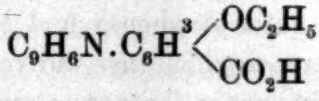
Die Oxydation des an Kohlenstoff gebundenen Aethyls im Aethylhomapocinchen



erfolgt bei längerem Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder besser mit Braunstein. Dabei bildet sich sowohl Ketoäthylhomapocinchen



wie auch Aethylhomapocinchensäure



und etwas Cinchoninsäure. Man verfährt ähnlich wie bei der Oxydation des höheren Homologen.

8 Grm. lufttrocknes schwefelsaures Aethylhomapocinchen wurden in 240 Ccm. 20procentiger Schwefelsäure und 360 Ccm. Wasser 16 Stunden lang gekocht, indem allmählich 32 Grm. fein gepulverter Braunstein zugesetzt wurde. Die heisse Lösung wurde darauf filtrirt, eingeengt und das beim Erkalten ausgeschiedene schwefelsaure Salz der gebildeten Aethylhomapocinchensäure abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Soda übersättigt, der Niederschlag ausgewaschen und demselben das entstandene Ketoäthylhomapocinchen durch wiederholtes Auskochen mit Sprit entzogen. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet, der Aetherrückstand zweimal aus einem Gemisch von Ligroïn und Aether und schliesslich aus reinem Aether umkrystallisirt. Das so erhaltene Koton schmolz bei 107°—109°.

Das Sulfat der Aethylhomapocinchensäure wird aus heisser verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, abgesaugt, durch Soda zerlegt und aus der alkalischen Lösung die Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Aus 8 Grm. lufttrocknem schwefelsaurem Aethylhomapocinchen wurden etwa 1,8 Grm. Aethylhomapocinchensäure und 1 Grm. Ketoäthylhomapocinchen gewonnen.

Keto-Aethylhomapocinchen,

$$C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\CO—CH_3\end{cases}.$$

Farblose Krystalle aus Aether. Schmelzp. 107°—109°.

0,1843 Grm. Subst., bei 100° getrocknet, gaben 0,5316 Grm. $CO_2$ und 0,1053 Grm. $H_2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$: | $C_{18}H_{15}NO_2$: |
|---|---|---|---|
| C = | 78,65 | 78,35 | 77,97 % |
| H = | 6,35 | 5,84 | 5,41 „. |

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroïn, kaum löslich in Wasser. Das Platinsalz krystallisirt aus viel heisser verdünnter Salzsäure bei langsamem Erkalten in schönen, langen, röthlichgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln; es schmilzt gegen 248° unter Zersetzung. Das Salz wurde vorsichtshalber noch mit Aether ausgezogen und für die Analyse bei 100° getrocknet.

0,1711 Grm. Salz gaben 0,2911 Grm. $CO_2$ und 0,0630 Grm. $H_2O$.
0,1577 Grm. Salz gaben 0,0313 Pt.

| Gefunden: | | Berechnet für $(C_{19}H_{17}NO_2)_2H_2PtCl_6$: | $(C_{18}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$: |
|---|---|---|---|
| C = | 46,40 | 46,00 | 44,84 % |
| H = | 4,09 | 3,63 | 3,32 „ |
| Pt = | 19,84 | 19,60 | 20,17 „. |

Die Analysen des Platinsalzes sowohl wie der Base selbst sprechen zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{17}NO_2$ und gegen $C_{18}H_{15}NO_2$. Durch Erwärmen des Ketons mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und 3—4 Theilen absoluten Alkohols wurde das Hydrazon erhalten, welches sich aus heissem Alkohol in schwer löslichen, schwach gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 220° ausscheidet.

0,1482 Grm. Substanz, im Vacuum-Exsiccator getrocknet, gaben 16,5 Ccm. Stickstoff bei 22° und 712 Mm. Bar.

| Gefunden: | | Berechnet für $C_{25}H_{23}N_3O$: |
|---|---|---|
| N = | 11,79 | 11,02 %. |

Reines Ketoäthylhomapocinchen wurde in reinem acetonfreiem Methylalkohol gelöst, der aus krystallisirtem Oxalsäuredimethylester durch Verseifen mit Kali gewonnen worden war, dazu Kaliumcarbonat, etwas Wasser und allmählich unter gelindem Erwärmen Jod hinzugefügt. Es bildete sich Jodoform

und Aethylhomapocinchensäure, daneben aber auch braunes Harz. Weit glatter und zwar nahezu quantitativ erfolgt die Oxydation des Ketons durch unterbromigsaures Alkali. Man löst 1 Grm. Ketoäthylhomapocinchen in 30 Ccm. reinen Methylalkohols und fügt allmählich bei gewöhnlicher Temperatur 80 Ccm. einer Hypobromitlösung hinzu, welche durch Lösen von 4—5 Ccm. Brom in 100 Ccm. kalter 10procentiger Natronlauge bereitet wurde. Dann wird so viel Natriumbisulfitlösung hinzugegeben, bis beim Ansäuern einer Probe kein Brom mehr wahrzunehmen ist, der Methylalkohol verjagt, die alkalische wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Essigsäure angesäuert. Dabei fällt die gebildete Aethylhomapocinchensäure fast farblos aus. Aus 6,3 Grm. krystallisirtem Keton wurden so 5,6 Grm. der Säure gewonnen.

Dagegen liefert das Keton keine Spur dieser Säure beim Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd. Dieser Umstand spricht ebenso wie die Bildung von Jodoform bei Behandlung mit Jod und Kaliumcarbonat dafür, dass die Verbindung in der That ein Methylketon und nicht etwa ein Aldehyd ist. Kochende concentrirte Bromwasserstoffsäure führte das Keton zwar unter Abspaltung von Bromäthyl in ein alkalilösliches Produkt über, welches durch Kohlensäure gefällt wurde, indessen wollte dasselbe nicht krystallisiren. Beim Erhitzen des Ketons mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 im Einschmelzrohr auf 140°—150° wurde ein ähnliches Produkt erhalten.

Aethylhomapocinchensäure,

$$C_9H_6N.C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\OC_2H_5\end{cases},$$

krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, fällt aus der heissen alkoholischen Lösung durch allmählichen Zusatz von Wasser ebenfalls krystallinisch aus. Schmelzp. 253°—254°.

0,1766 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,4767 Grm. $CO_2$ und 0,0895 Grm. $H_2O$.

0,1685 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4556 Grm. $CO_2$ und 0,0810 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: I | II | Berechnet für $C_{18}H_{18}NO_3$: |
|---|---|---|---|
| C = | 73,61 | 73,74 | 73,72 % |
| H = | 5,63 | 5,34 | 5,1 „. |

In Wasser kaum löslich, wohl aber in heissen verdünnten Mineralsäuren. Das krystallisirte, in der Kälte schwer lösliche schwefelsaure Salz wurde, wie oben erwähnt, zur Reinigung der Säure benutzt. Die Platindoppelverbindung fällt aus der verdünnt salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid alsbald krystallinisch aus. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die reine Aethylhomapocinchensäure mit reiner, zu völliger Lösung nicht ausreichender $^1/_2$ procentiger Sodalösung gekocht, kalt filtrirt und das Filtrat bei Siedehitze mit Silbernitrat gefällt. Das ausgeschiedene, schwer lösliche, farblose und beständige Silbersalz wurde gut mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung etwa beigemengter Spuren von freier Säure mit absolutem Alkohol ausgekocht und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0,1911 Grm. Salz gaben 0,3794 Grm. $CO_2$ und 0,0665 Grm. $H_2O$.
0,1650 Grm. Salz gaben 0,0444 Grm. Ag.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{14}AgNO_3$: |
|---|---|---|
| C = | 54,14 | 54,00 % |
| H = | 3,86 | 3,50 „ |
| Ag = | 26,90 | 27,00 „. |

Das Baryumsalz ist mässig löslich in Wasser, die wässrige kalte Lösung wird durch Einleiten von Kohlensäure zum Theil zersetzt in freie Aethylhomapocinchensäure und Baryumcarbonat, beim Kochen löst sich dann alles wieder auf und bleibt dann auch in der Kälte gelöst. In Natriumbicarbonat und in Ammoniumcarbonat löst sich die Säure leicht auf — schon in der Kälte — und fällt auch beim Einleiten von Kohlensäure nicht aus.

Die Aethylhomapocinchensäure spaltet beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zwar Bromäthyl ab, nicht aber Kohlensäure, wie dies ihr Homologes, die Aethylapocinchensäure, thut. Kocht man 1 Grm. reine Aethylhomapocinchensäure mit 40 Ccm. concentrirter Bromwasserstoffsäure 9 Stunden lang am Rückflusskühler, so krystallisirt aus der mit 2—3 Volum Wasser verdünnten Lösung beim Erkalten das gelblich gefärbte bromwasserstoffsaure Salz der Homapo-

cinchensäure aus. Dasselbe löst sich in überschüssiger Soda und aus dieser Lösung fällt dann auf Zusatz von Essigsäure die Homapocinchensäure

$$C_9H_6N.C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$$

als farbloser, flockiger, sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der bei 290° noch nicht schmilzt. Die Säure wurde mit Wasser und reinem Baryumcarbonat gekocht und das Filtrat noch heiss mit Silbernitrat versetzt. Es fiel das nahezu unlösliche und farblose Silbersalz aus, welches nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Krystallwasser enthielt, das bei 120°—130° entwich.

0,2181 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, verlor bei 120°—130° 0,0095 Grm. an Gewicht.

0,2086 Grm. Salz, bei 120°—130° getrocknet, hinterliess 0,0611 Grm. Ag.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{16}H_{10}AgNO_3 + H_2O$: |
|---|---|---|
| $H_2O$ = | 4,35 | 4,61 %. |
| | Gefunden: | Berechnet für $C_{16}H_{10}AgNO_3$: |
| Ag = | 29,29 | 29,03 %. |

Beim Erhitzen des homapocinchensauren Silbers im Reagirrohr bildete sich viel Kohle und es sublimirte ein gelber amorpher Körper.

Die Homapocinchensäure bildet sich auch bei längerem Kochen der Chinolinphenetoldicarbonsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Bromäthyl und von einem Molekül Kohlensäure. Diese so gewonnene Homapocinchensäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak fortgekocht, von etwas ausgeschiedener freier Säure filtrirt und dann das Filtrat heiss mit Silbernitrat versetzt. Das hierbei gefällte homapocinchensaure Silber, 8,5 Grm., wurde nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen mit 20 Theilen Zinkstaub gut gemischt in einem Verbrennungsrohr mit vorgelegtem Zinkstaub im Wasserstoffstrom zu schwacher Rothgluth erhitzt. So resultirte eine ziemlich beträchtliche Menge — 0,9 Grm. — Phenolchinolin $C_9H_6N.C_6H_4OH$, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Sprit bei 208° schmolz. Die Bildung von $\gamma$-Phenylchinolin liess sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Es wurde zwar neben Chinolin eine geringe

Menge einer mit Wasserdampf schwer flüchtigen, in fixem Alkali unlöslichen Base erhalten, welche im Schmelzpunkt des krystallisirten, schwer löslichen salzsauren Quecksilberdoppelsalzes und des Pikrats den Salzen des $\gamma$-Phenylchinolins sehr nahe kam. Indessen reichte die Menge derselben zur völligen Identificirung nicht aus.

### Chinolinphenetol $C_9H_6N.C_6H_4.OC_2H_5$ und Chinolinphenol $C_9H_6N.C_6H_4.OH$.

Das getrocknete äthylhomapocinchensaure Silber wird in Portionen von 0,5 Grm. in Reagirröhren im Metallbad auf 280°—290° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, was etwa zwei Minuten dauert. Die Reagirröhren werden dann wiederholt mit Aether und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, darauf wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt, welche etwas regenerirte Aethylhomapocinchensäure aufnimmt, und das gebildete Chinolinphenetol mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand — etwa 1,8 Grm. aus 3,9 Grm. Silbersalz — wird in heisser stark verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure mit 20 Vol. Wasser verdünnt) aufgenommen und das beim Erkalten auskrystallisirende citronengelbe Nitrat des Chinolinphenetols durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salpetersäure gereinigt. Dieses Salz, mit verdünnter Sodalösung erwärmt, scheidet zunächst die Base ölig ab, welche aber nach dem Erkalten bald fest wird. Durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist wird das anfangs ölig ausgeschiedene Chinolinphenetol schliesslich in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die constant bei 80°—81° schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 1,3 Grm.

Das Chinolinphenetol ist ähnlich seinen Homologen in Wasser kaum, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt es in farblosen Nadeln. Die verdünnten Lösungen in Aether oder Ligroïn fluoresciren schwach blau. Das Pikrat schmilzt unter vorherigem Sintern bei 201°—202°.

Zur Ueberführung in das Chinolinphenol wurde 1 Theil krystallisirtes Phenetol mit 36 Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht, bis sich eine Probe klar in über-

schüssiger Natronlauge löste. Das durch Ammoniumcarbonat gefällte Chinolinphenol $C_9H_6N.C_6H_4OH$ wurde zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, welches aus heisser verdünnter Salzsäure in sternförmig gruppirten, gelben, glänzenden Kryställchen anschoss. Die wieder in Freiheit gesetzte farblose Base wurde dann aus Sprit umkrystallisirt. Schmelzp. 207°—208°.

Das salzsaure, bromwasserstoff- und schwefelsaure Salz sowie die Platinverbindung sind gelb gefärbt und krystallisiren gut, sie sind in der Kälte schwer löslich. Das salzsaure Salz schmilzt gegen 260°. Das bromwasserstoffsaure Salz scheidet sich aus heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure in federartig angeordneten Kryställchen aus und schmilzt unter vorherigem Sintern bei 274°. Dasselbe wurde für die Analyse bei 130° getrocknet.

0,1923 Grm. Salz gaben 0,1200 Grm. AgBr.
0,2042 Grm. Salz gaben 0,4453 Grm. $CO_2$ und 0,0761 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{12}NOBr$: |
|---|---|---|
| C = | 59,47 | 59,60 % |
| H = | 4,14 | 3,97 „ |
| Br = | 26,55 | 26,49 „. |

Das Platindoppelsalz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

1. 0,1227 Grm. Substanz gaben 0,0278 Grm. Pt.
   0,1324 Grm. Subst. gaben 0,2091 Grm. $CO_2$ u. 0,0452 Grm. $H_2O$.
2. 0,1961 Grm. Subst. gaben 0,3088 Grm. $CO_2$ u. 0,0537 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Ber. für $(C_{15}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$: |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C = | 43,06 | 42,94 | 42,29 % |
| H = | 3,79 | 3,04 | 2,82 „ |
| Pt = | 22,65 | — | 22,82 „. |

Das Chinolinphenol löst sich in fixen Alkalien mit gelber Farbe, die Alkalisalze sind in einem Ueberschuss der betreffenden Laugen leicht löslich. Aus diesen Lösungen wird es durch Kohlensäure in farblosen Flocken wieder ausgefällt.

Die Destillation des Chinolinphenols mit Zinkstaub verlief ebenso wenig glatt wie früher die des Apocinchens. Neben Chinolin schien sich eine geringe Menge von γ-Phenylchinolin gebildet zu haben, dessen Menge jedoch zu genauerer Identificirung nicht hinreichte.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist das von mir erhaltene Chinolinphenol und Chinolinphenetol später von den Herren DDr. E. Besthorn, Jaeglé und Banzhaf (Ber. 27, 3035) auf einem Wege synthetisch dargestellt worden, welcher über die Beziehungen dieser Abbauprodukte des Apocinchens zum $\gamma$-Phenylchinolin vollständige Aufklärung gebracht hat.

### Apochinen $C_{19}H_{19}NO_2 = C_9H_5(OH)N.C_{10}H_{12}(OH)$.

Die Darstellung des Chinens aus Chinin sowohl wie aus Conchinin durch successive Behandlung der trocknen salzsauren Salze mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung und Kochen mit alkoholischem Kali ist schon früher von Comstock[1]) und mir beschrieben worden. Zur Reinigung des Chinens diente das schwer lösliche saure Tartrat. Durch anhaltendes Kochen von Chinen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht das Apochinen.

50 Grm. aus verdünntem Weingeist krystallisirtes und auf dem Wasserbad getrocknetes Chinen werden mit 300 Ccm. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 30—40 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das in gelben Kryställchen ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Apochinen wird unter Zusatz von Alkohol in verdünnter Natronlauge gelöst und die Base durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist erhält man dieselbe fast rein weiss vom Schmelzp. 246°—248°. Analyse und Eigenschaften der Base und ihrer Salze sind bereits früher a. a. O. mitgetheilt. Dieselbe entsteht in einer Ausbeute von etwa vierzig Procent nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chinen}}{C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2} + 3HBr + H_2O = \underset{\text{Apochinen}}{C_{19}H_{18}(OH)NO, HBr} + NH_4Br + CH_3Br.$$

Das Brommethyl entstammt dem in der para-Stellung befindlichen Methoxyl des Chinolinrestes im Chinen. Das gleichzeitig gebildete Ammoniak wurde aus den mit Alkali übersättigten Mutterlaugen des bromwasserstoffsauren Apochinens durch Destillation gewonnen und durch Ueberführung in Platinsalmiak nachgewiesen.

---

[1]) Comstock u. Koenigs, Ber. 18, 1226 und 20, 2686.

0,1980 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0869 Grm. Pt.

| | Gefunden: | Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$: |
|---|---|---|
| Pt = | 43,89 | 43,83 %. |

Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, ist das Apochinen zu betrachten als p-Oxy- oder Bz-3-Oxyapocinchen d. h. als Apocinchen, in welchem der p-Wasserstoff im Benzolkern des Chinolinrestes ersetzt ist durch Hydroxyl. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird dieses Hydroxyl gegen die Amidogruppe ausgetauscht, und es resultirt das mit dem oben beschriebenen Amidoapocinchen isomere

Bz-3-Amidoapocinchen, $NH_2.C_9H_5N.C_{10}H_{12}.OH$.

Je 4 Grm. bei 125° getrocknetes Apochinen wurden mit je 8 Grm. Chlorzinkammoniak und je 8 Grm. Salmiak gut gemischt und 16—20 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 240°—250° erhitzt. Nachdem der Röhreninhalt mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen worden war, wurde der Rückstand mit starkem Alkohol extrahirt. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung schied sich die neue Base in Krystallkrusten aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich noch weitere Mengen der Amidobase gewinnen durch Ausziehen mit heisser verdünnter Salzsäure, aus welcher die gleichzeitig gebildeten harzigen Beimengungen zuerst ausfallen. Aus 21 Grm. Apochinen wurden 5 Grm. reines farbloses Amidoapocinchen erhalten.

Zur Stickstoffbestimmung wurde ein Präparat verwandt, welches nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 226°—228° zeigte; dasselbe wurde bei 125° getrocknet.

0,2528 Grm. Subst. gaben 23 Ccm. Stickstoff bei 16° u. 713 Mm. Bar.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O$: |
|---|---|---|
| N = | 9,93 | 9,6 %. |

Ein wiederholt aus Alkohol umkrystallisirtes Präparat späterer Darstellung schmolz bei 229°—230°. Das salzsaure Salz des Bz-3-Amidoapocinchens scheidet sich aus heisser verdünnter Salzsäure in goldgelben Kryställchen aus. Das Hydrobromid krystallisirt ebenfalls.

### Bz-3-Amido-Aethylapocinchen, $NH_2.C_9H_5N.C_{10}H_{12}.OC_2H_5$.

3 Grm. Bz-3-Amidoapocinchen, bei 125° getrocknet, wurden mit 0,9 Grm. Aetzkali, 11 Ccm. abs. Alkohol und 1,6 Ccm. Jodäthyl unter Rückfluss gekocht; nach Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand ausgeäthert, die stark blau fluorescirende ätherische Lösung mit Alkalilauge geschüttelt, mit festem Kalihydrat getrocknet und dann eingeengt. Der krystallinische Aetherrückstand wurde zuerst aus Benzol und darauf aus 50procentigem Weingeist umkrystallisirt. Es schieden sich wenig gefärbte Kryställchen aus vom Schmelzp. 148°—150°.

0,1833 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,5301 Grm. $CO_2$ und 0,1247 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O$: |
|---|---|---|
| C = | 78,87 | 78,75 % |
| H = | 7,56 | 7,50 „. |

Das Amidoäthylapocinchen löst sich mit gelber Farbe in verdünnten Säuren, in Natronlauge ist es unlöslich. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther wird die Base leicht, von Ligroïn dagegen nur schwer aufgenommen.

### Ueberführung von Bz-3-Amidoapocinchen in Apocinchen.

Zu einer eiskalten Lösung von 5,5 Grm. reinem Bz-3-Amidoapocinchen in 275 Ccm. absoluten Alkohols und 16,5 Ccm. reiner conc. Schwefelsäure wurden 2,75 Grm. Natriumnitrit, in 16,5 Ccm. Wasser und 82,5 Ccm. absoluten Alkohols gelöst, unter Eiskühlung allmählich hinzugegeben. Nach halbstündigem Stehen wurde Kupfer-Pulver eingetragen, welches nach der Vorschrift von Gattermann[1]) bereitet und in 100 Ccm. absoluten Alkohols aufgeschlämmt war. Nachdem die Masse 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde noch $^3/_4$ Stunden im Wasserbad erwärmt, darauf heiss filtrirt und nach dem Verjagen des Alkohols die Base durch Ammoniak gefällt. Alsdann wurde in Natronlauge gelöst, mittelst Kohlensäure gefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden

[1]) Gattermann, Ber. 23, 1219.

1,6 Grm. Apocinchen erhalten, welches noch etwas zu niedrig — bei 207° — schmolz. Durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt, schmolz die Base, deren Menge jetzt noch 1,1 Grm. betrug, bei 208°—210°. Zur völligen Reinigung wurde das bromwasserstoffsaure Salz dargestellt, welches nach Umkrystallisiren aus bromwasserstoffhaltigem Weingeist fast gleichzeitig mit bromwasserstoffsaurem Apocinchen bei 256° schmolz. Die aus demselben durch Ammoniak in Freiheit gesetzte und aus Sprit umkrystallisirte Base war nahezu farblos und besass den Schmelzp. 210°—211° und die Zusammensetzung des Apocinchens.

0,1947 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,5828 Grm. $CO_2$ und 0,1268 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{19}NO$: |
|---|---|---|
| C = | 81,63 | 82,31 % |
| H = | 7,23 | 6,86 „. |

Zu weiterer Identificirung mit dem Apocinchen wurde die so gewonnene Base durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, welche aus Ligroïn umkrystallisirt in Zusammensetzung, Schmelzp., 120°, und sonstigen Eigenschaften vollständig mit dem Acetylapocinchen übereinstimmte.

0,1902 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5516 Grm. $CO_2$ und 0,1179 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$: |
|---|---|---|
| C = | 79,09 | 79,00 % |
| H = | 6,88 | 6,58 „. |

---

Anhangsweise mögen hier noch einige Angaben folgen über das

## Dihydrocinchen, $C_{19}H_{22}N_2$.

Dasselbe fand[1]) ich auf in den Mutterlaugen vom Apocinchen; es entstammt dem Begleiter des Cinchonins, dem Cinchotin (Dihydrocinchonin) $C_{19}H_{24}N_2O$, welches bei succes-

---

[1]) Koenigs, Ber. 27, 1504.

siver Behandlung[1]) mit Phosphorpentachlorid und mit alkoholischem Kali übergeht in das Dihydrocinchen. Diese Base unterscheidet sich von dem ihr sonst ausserordentlich ähnlichen, um zwei Wasserstoffatome ärmeren Cinchen dadurch, dass sie beim anhaltenden Kochen mit concentrirtem Bromwasserstoff kein Ammoniak abspaltet, sondern unverändert bleibt.

Das Dihydrocinchen wurde aus der bromwasserstoffsauren Mutterlauge des Apocinchens nach Verjagen der überschüssigen Säure durch Ammoniak gefällt und durch Ueberführung in das schwer lösliche krystallisirte saure weinsaure Salz gereinigt. Die farblose Base schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus 50—60 procent. Methylalkohol bei 145° und erwies sich als bromfrei.

1. 0,1965 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5912 Grm. $CO_2$ und 0,1438 Grm. $H_2O$.

2. 0,1920 Grm. Subst., im Exsiccator getrocknet, gaben0, 5775 Grm. $CO_2$ und 0,1405 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2$: |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C = | 82,05 | 82,03 | 82,01 % |
| H = | 8,13 | 8,19 | 7,91 „. |

Das Platinsalz fällt aus sehr stark verdünnter kochender Salzsäure als gelbrothes, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver aus. Es ist sehr schwer löslich und schmilzt noch nicht bei 265°.

0,2217 Grm. Salz, bei 130° getrocknet, hinterliess 0,0626 Grm. Pt.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2$, $H_2PtCl_6$: |
|---|---|---|
| Pt = | 28,24 | 28,29 %. |

Das Pikrat krystallisirt ebenfalls, es ist sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 197°. Ebenso wie das Cinchen, wird auch das Dihydrocinchen durch Erhitzen mit 25 procent. wässriger Phosphorsäure gespalten, nur tritt hier an Stelle des Merochinens, $C_9H_{15}NO_2$, das um 2 Wasserstoffatome reichere Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, von Skraup auf. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dihydrocinchen}}{C_{19}H_{22}N_2} + 2H_2O = \underset{\text{Lepidin}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{Cincholoipon.}}{C_9H_{17}NO_2}$$

[1]) Koenigs u. Hoerlin, 27, 2290.

Ueber die Hydrolyse des Chinens, Cinchens und Dihydrocinchens durch Phosphorsäure denke ich später einmal eingehender zu berichten.

---

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem langjährigen treuen Assistenten Hrn. Karl Bernhart meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine unermüdliche, energische und werthvolle Unterstützung bei dieser langwierigen und mühevollen Untersuchung, welche unsere Geduld oft hart auf die Probe stellte. Grossen Dank schulde ich auch der Direction der Farbwerke Höchst, vormals Meister, Lucius & Brüning, welche Hrn. Bernhart gestattete, grössere Mengen von Cinchonin und Conchinin in den dortigen Werkstätten auf Cinchen und Chinen zu verarbeiten.

München, 24. October 1899.

---

# Schlussbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll;

von

L. Marchlewski.

Veranlasst durch meine vorletzte Abhandlung über Chlorophyll, hat Bode zwei Abhandlungen[1]) über denselben Gegenstand veröffentlicht, die, obwohl im Ton, wie zu erwarten, sehr verschieden sind, in der Hauptsache doch übereinstimmen und von mir hier gleichzeitig beantwortet werden können. Trotz der in ihnen enthaltenen vielen persönlichen Abschweifungen, begrüsse ich dieselbe mit Zufriedenheit. Dieselben bestätigen Vieles, was ich über Chlorophyllan und Phylloxanthin behauptet habe, und wenn auch Bode seine Resultate immer noch falsch interpretirt und noch manches von ihm über Phylloxanthin Gesagte corrigiren muss, so gebe ich mich doch der Hoffnung hin, dass, wenn er im Laufe der Zeit durch fortgesetztes Studium noch intimere Bekanntschaft mit Phylloxanthin machen wird und meine Arbeiten mit grösserer Aufmerksamkeit gelesen hat, keine Differenzen mehr unter uns diesbezüglich bestehen werden. Aus diesem Grunde will ich die vielen Insinuationen, die besonders seine im Botanischen Centralblatt erschienene Abhandlung schmücken, unbeachtet lassen — und in Kürze auf diejenigen Stellen hinweisen, in welchen er meine Ansichten und Angaben unrichtig wiedergiebt und dann seine eigenen Resultate im richtigen Lichte erscheinen lassen. Vor Allem finde ich zu meinem grossen Bedauern, dass Herr Bode den Sinn meines von ihm citirten Satzes: „ich darf die einleitenden Bemerkungen des Herrn B .... etc.“ nicht erkannt hat, sonst hätte er sich doch wohl die Mühe erspart, denselben in aller Naivität zu bekämpfen. Herr Bode wird doch wohl einsehen, dass es absurd ist, mir die Ungeheuerlichkeit zuzuschreiben, nach welcher ich als reines Chlorophyll die rohen grünen Blätterextracte aufgefasst haben soll. Da ich aber

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 385. Botanisches Centralbl. 79, S. 227.

einem Gegner wie Bode gegenüber völlig machtlos erscheinen muss, wenn ich nicht jede, auch noch so unglaubliche Entstellung meiner Behauptungen, „Schwarz auf Weiss“ beweisen kann, so sehe ich mich genöthigt, hier wörtlich Stellen meiner Monographie zu citiren. „Chlorophyll nenne ich die grün gefärbte und grün färbende Substanz, nicht mehr und nicht weniger als das Wort „Chlorophyll“ selbst sagen will“ (S. 2). „Das reine Chlorophyll, d. h. denjenigen Körper zu isoliren, wie er als chemisches Individuum durch Alkohol aus grünen Pflanzentheilen extrahirt werden kann, ist bis jetzt noch nicht gelungen.“ (S. 3.) „Ueber die Eigenschaften des Chlorophylls kann man sich nur vermuthungsweise aus den Eigenschaften seiner alkoholischen Lösung, die jedoch immer noch andere Substanzen beigemengt enthält, ein Urtheil bilden.“ (S. 6.) Hätte also Bode den üblichen Plan verfolgt und sich erst dann entschlossen zu kritisiren, nachdem er die zu kritisirenden Arbeiten wirklich gelesen hat, dann würde er sich sicherlich erspart haben, Unmögliches über Chlorophyll zu schreiben. Herr Bode liest aber nicht nur nicht, was er lesen sollte, aber ist auch chemisch nicht genügend geschult, um den Unterschied zwischen „reines Chlorophyll“ und „unverändertes Chlorophyll“ einsehen zu können. Ein frischer Blätterauszug enthält unter Umständen unverändertes Chlorophyll, stellt aber natürlich nicht die Lösung von reinem Chlorophyll vor. Da Chlorophyll so ungemein empfindlich ist, und es bis vor kurzem nicht gelang, unverändertes Chlorophyll in reinem Zustande zu isoliren, so habe ich den einzig gangbaren Weg eingeschlagen, die spectroskopischen Eigenschaften des unveränderten Chlorophylls an diesen rohen Lösungen zu verfolgen, mir voll bewusst bleibend, dass die Lage der Bänder, aber nicht deren Anzahl durch die beigemengten anderen Bestandtheile eines solchen Extractes etwas beeinflusst werden könnten. Wie wenig jedoch die im weniger brechbaren Theile des Spectrums gelegenen Bänder sogar von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst werden, ergiebt sich aus der Thatsache, dass dieselben nahezu die gleiche Lage in alkoholischer und ätherischer Lösung einnehmen. Das Studium der von einer Rohchlorophylllösung hinter der *F*-Linie verursachten Bänder war nicht so einfach, denn es musste mit dem Umstand ge-

rechnet werden, dass solche Lösung gelbe Farbstoffe enthält, die Absorptionsbänder hinter der Linie *F* verursachen. Diesen Thatsachen Rechnung tragend, hat Kraus daher versucht, das Chlorophyll frei von den gelben Farbstoffen zu gewinnen, und seine Versuche an dem „entmischten Chlorophyll" haben ihn dann zu der Annahme geführt, dass die von einer Rohchlorophylllösung hinter der Linie *F* verursachten Bänder zum Theil dem Chlorophyll (seinem Kyanophyll), zum Theil dem gelben Farbstoff angehören. Neue Untersuchungen von C. A. Schunck, die ich an anderer Stelle ausführlich besprochen habe[1]), ergaben aber, dass Kraus' Resultate nicht richtig waren, dass der grüne Farbstoff selbst drei Bänder hinter der Linie *F* verursacht, und dass die Xanthophyllbänder unter den Bedingungen, unter welchen man die grünen Chlorophylllösungen hinter der Linie *F* überhaupt untersuchen kann, nicht zur Geltung kommen.

Die so bestimmten Bänder des unveränderten Chlorophylls können also vor der Hand nicht als absolut maassgebende physikalische Constanten (bezüglich ihrer Lage und Intensität) des chemisch reinen Chlorophylls angesehen werden; sie haben aber trotzdem ein eminentes praktisches Interesse, da der Vergleich dieser Bänder mit denen, die von Körpern gezeigt werden, welche durch mehr oder weniger energische Eingriffe auf Chlorophyll entstanden sind, uns belehren kann, ob eine Reaction überhaupt stattgefunden hat. Aehnlich verhält es sich mit den Bändern der verschiedenen Chlorophyllderivate; so lange man dieselben nicht in äquimolekularen Lösungen studiren kann, können sie als physikalische Constanten derselben nicht gelten, sie sind aber durchaus hinreichend und unumgänglich für den qualitativen Vergleich dieser Derivate. Herr Bode schreibt mir deshalb mit Recht die Ansicht zu, nach welcher ich der Spectroskopie auch in ihrer heutigen Form für die Chlorophyllchemie die allergrösste Bedeutung beilege. Herr Bode versucht zwar, diese Ansicht als wenig begründet hinzustellen, indem er auf die bekannten Arbeiten von Ostwald und Wagner und die letzthin publicirten von Denssen hindeutet. Herr Bode hat sich dabei auf einen für ihn sehr schlüpfrigen Weg gewagt.

[1]) Chemiker-Zeitung, 23, S. 689.

Er scheint sich nicht bewusst zu sein, dass die von ihm angeführten Autoren mit Elektrolyten arbeiteten, die in den untersuchten Lösungen Dissociationen unterliegen, welche letztere von dem Lösungsmittel beeinflusst werden. Die Spectroskopie des Chlorophylls und seiner Derivate braucht mit Dissociationserscheinungen nicht zu rechnen, so lange sie mit alkoholischen, ätherischen Chloroform- oder Benzollösungen operirt. Wenn aber Herr Bode den Leser damit amusiren will, immer noch Opposition gegen die Spectroskopie als hervorragendes Hülfsmittel in der Chlorophyllchemie zu machen, dann muss er erst den experimentellen Beweis dafür liefern, dass richtig hergestellte Rohchlorophylllösungen, Phyllocyaninlösungen oder Alkachlorophylllösungen in Alkohol oder Aether die Elektricität leiten bezw. zeigen, inwiefern sie sich in dieser Richtung verschieden verhalten! Trotz meines Bestrebens, die von Bode dargereichte Kritik ernst zu nehmen, wird mir dies auf die Dauer doch unmöglich; das hat sich Herr Bode aber selbst zuzuschreiben. Die Spectroskopie des Chlorophylls, wenn richtig gehandhabt, steht unerschüttert da, und auch die Bemühungen der ganzen Kohl'schen „Schule“ werden daran nichts ändern. Chlorophyllderivate, in reinem Zustande isolirt (vor Allem einheitlich in Bezug auf Farbstoffgehalt), und Chlorophyllrohlösungen, richtig hergestellt, sind unter gleichen Umständen spectroskopisch vergleichbar. Substanzen, die verschiedene Spectra aufweisen, sind sicherlich nicht identisch, Körper jedoch, die anscheinend gleiche Spectra besitzen, brauchen nicht identisch zu sein. Letzterer Schluss ergiebt sich aber aus der Erfahrung, dass die spectroskopischen Eigenschaften eminent constitutionelle sind, und zeigen daher Aethylphyllotaonin nnd Acetylphyllotaonin, trotz ihrer verschiedenen chemischen Natur, ein „identisches“ Spectrum, weil das Aethylradical in dem ersten Falle und Acetyl im zweiten dieselbe Stelle im Phyllotaoningerüst einnehmen. Voraussichtlich wird man aber in Zukunft, wenn man in äquimolekularen Lösungen arbeiten kann, geringe Unterschiede auch in den heute als „identisch“ bezeichneten Spectren wahrnehmen können.

Aus den vorgeführten Gründen[1]) halte ich auch Phylloxanthin für ein chemisches Individuum, es zeigt ein aus vier

[1]) und natürlich vielen anderen.

Bändern bestehendes Spectrum im Gegensatz zum Phyllocyanin und „Chlorophyllan". Darum bekämpfe ich auch Bode's kühne Behauptung, nach welcher Phylloxanthin aus der Litteratur zu streichen wäre.

Herr Bode wirft mir neuerdings vor, ich hätte seine Anfragen bezüglich des Chlorophyllans nicht beantwortet, ich hätte nicht gesagt, was denn den Unterschied zwischen Chlorophyllan und Phylloxanthin ausmacht und „wo die Verschiedenheit bleibt, die das Phylloxanthin zum Abbauprodukte (ich nehme an des Chlorophyllans) stempelt." Auf die erste Frage habe ich ihm doch oft genug Antwort gegeben und sie eben wiederholt, die zweite Frage durfte er mir nicht stellen. Nachdem ich das Chlorophyllan als Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin hinstellte, durfte Bode für die Besprechung der Chlorophyllderivate die in meiner Monographie [1]) gegebene Tabelle nicht heranziehen, ohne das Chlorophyllan wegzulassen, umsomehr als ich ausdrücklich hervorhob, dass ich das Chlorophyllan zu jener Zeit nur aus dem Grunde anführte, dass die an dessen Einheitlichkeit gehegten Zweifel nicht definitiv waren und ich in den „Schlussfolgerungen" die Reihenfolge der Chlorophyllderivate besprach, im Falle Chlorophyllan wegzulassen wäre. Wenn aber Bode noch neuerdings frägt, warum ich Chlorophyllan als ein Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin halte, so ist der Grund hierfür nicht, „weil ich so sage", sondern weil ich nicht nur aus von mir selbst hergestellten „Chlorophyllanen" wechselnde Mengen von Phylloxanthin und Phyllocyanin isoliren konnte, sondern dasselbe auch für ein Hoppe-Seyler'sches Originalpräparat, das mir E. Schunck gütigst zur Verfügung stellte, constatiren konnte.

Was ist nun Phylloxanthin nach Bode's Ansicht? Früher existirte dasselbe für ihn gar nicht. Jetzt isolirte er es nach der in meiner Monographie angeführten Methode durch Einwirkung von Salzsäure auf Chlorophylllösungen, bestätigte alles von mir Gesagte, versäumte aber, das spectroskopische Verhalten zu untersuchen, und kommt endlich zu dem Schlusse, Phylloxanthin wäre unreines Chlorophyllan. Gerade das Umgekehrte ist der Fall: Chlorophyllan ist unreines Phylloxanthin.

[1]) L. Voss, Hamburg u. Leipzig, 1895.

Dies ist kein Wortspiel. Wie wiederholt betont wurde und von Jedermann leicht nachzuprüfen ist, enthält Phylloxanthin in der Spectrumregion zwischen *B* und *F* vier Absorptionsbänder, während Chlorophyllan fünf enthält, die nach Tschirch's und Bode's Messungen mit denen des Phyllocyanins nahezu übereinstimmen.[1]) Man kann aber das Phylloxanthinspectrum in das des Chlorophyllans so zu sagen umwandeln, wenn man ihm Phyllocyanin absichtlich zusetzt. Da das fünfte, bei *F* gelegene Band des Phyllocyanins sehr stark ist und in dieser Region keine Phylloxanthinbänder vorhanden sind, so werden auch kleine Mengen von Phyllocyanin das Phylloxanthinspectrum in der angedeuteten Richtung beeinflussen. Selbstverständlich wird diese Beeinflussung um so bedeutender, je grösser die zugesetzte Menge des Phyllocyanins war. Aus diesem Grunde zeigt auch das Rohprodukt, welches durch Einwirkung von Säuren auf Rohchlorophylllösungen erhalten wird, trotzdem es aus Phylloxanthin und Phyllocyanin besteht, ein Spectrum, welches nahezu mit dem des letzteren identisch ist. Was nun die Natur des Phylloxanthins anbelangt, so kommt Bode zu dem Schluss (dasselbe jedoch, wie gesagt, für unreines Chlorophyllan haltend), dass es wie „Chlorophyllan", Phyllocyanin, Cholin, Phosphorsäure, Glycerin u. s. f. unter der Wirkung von Salzsäure liefert. Damit hat also Bode die Behauptung, dass Phylloxanthin in Phyllocyanin umwandelbar ist, bestätigt und anscheinend nachgewiesen, dass Phylloxanthin ein Lecithin ist, ein Resultat, dass ich schon vor vier Jahren als wahrscheinlich hinstellte, indem ich darauf hinwies, dass Chlorophyllan dem Phylloxanthin wahrscheinlich den Platz einräumen wird.[2]) Die Bode'schen Versuche scheinen dies, trotz ihrer falschen Deutung seitens Bode's, zur Gewissheit zu machen. Wie Tschirch'sche Phyllopurpurinsäure aus der Litteratur als einheitlicher Körper zu streichen war, weil sie sich eben als Gemisch erwies und dem Phylloporphyrin weichen musste, ebenso muss Chlorophyllan, als Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin, aus dem Bereich der Chlorophyllderivate ausscheiden.

[1]) Dies ist der Grund, warum ich, um den Unterschied zwischen Phylloxanthin und Chlorophyllan zu zeigen, mich bereit erklärt habe, interessirten Forschern Phylloxanthin und Phyllocyanin in Lösung zur Verfügung zu stellen. Chlorophyllan besitze ich zur Zeit nicht.

[2]) Dieselbe Vermuthung sprach auch schon E. Schunck aus.

Ob es schon heute gelungen ist, Phylloxanthin frei von Fetten bezw. Fettsäuren, mit denen der Chlorophyllchemiker so viel zu kämpfen hat, zu isoliren, kann ich nicht entscheiden. Die von mir in meinen reinsten Phylloxanthinpräparaten nachgewiesenen Fettsäuren habe ich als Verunreinigungen aufgefasst. Es wird mich freuen, wenn es Bode gelingt, seine Annahme, dass dieselben einen constituirenden Theil dieses Chlorophyllderivates ausmachen, streng zu beweisen. Dies mag genügen, um nun endlich die Chlorophyllanfrage als erledigt zu erweisen. Ich gehe nun zur Chlorophyllterminologie über, in der Hoffnung, Herrn Bode von der Unzweckmässigkeit seiner Vorschläge doch noch zu überzeugen.

Herrn Bode's Auffassung der Aufgabe eines Chemikers ist sehr originell, er meint[1]): „Für den Chemiker mag es gleichgültig sein, ob der grüne Farbstoff in der Pflanze an ein Lecithin gebunden ist oder nicht, ja er wird sich bemühen, die Glycerinphosphorsäure, Cholin, die Fettsäuren, das Magnesium nach Möglichkeit wegzuschaffen, um mit dem Farbstoff allein zu operiren." Haben die Chemiker nicht unzählige Male nachgewiesen, dass ihr Bestreben ist, nach Methoden zu suchen, welche die Isolirung von Naturprodukten ermöglichen sollten, wie sie in der Natur unverändert vorkommen? Wurden nicht Indican, Ruberythrinsäure, Quercitrin und so viele andere Glucoside eingehend studirt, da sie als Muttersubstanzen von ihren z. Th. leichter zugänglichen Abkömmlingen, den betreffenden Farbstoffen aufzufassen sind, wird nicht z. B. die Aufgabe, die Muttersubstanz des im Krapp vorkommenden Purpurins ausfindig zu machen, immer noch als eine von den Chemikern zu lösende betrachtet? Falls es nicht gelingt, mit Hülfe den augenblicklich vorhandenen Methoden derartige Substanzen rein zu isoliren, dann schreitet der Chemiker zu dem Studium der leichter zugänglichen Abbauprodukte, sich immer bewusst bleibend, dass dieselben Derivate eines Naturproduktes sind. Chlorophyll konnte nicht in unverändertem Zustande isolirt werden, und erst in neuester Zeit scheint Stoklasa dieses Ziel erreicht zu haben. Es mag sein, dass ihm dies gelungen ist, jedenfalls wird Niemand leugnen, dass die Aufgabe durchführbar sein muss. Ich halte es daher als vollständig berechtigt, ja

[1]) Botanisches Centralblatt 79, 230.

einzig rationell, den seit Generationen benutzten Ausdruck „Chlorophyll“ für diejenige Substanz zu reserviren, welche jeden Tag den physiologischen Effect hervorruft, welcher Senebier und Caventou zur Construction des Wortes „Chlorophyll“ bewogen hat. In meinem Sinne bedeutet also Chlorophyll das ganze Lecithinmolekül, in welchem die üblichen Fettsäuren ganz oder z. Th. durch einen gefärbten Complex ersetzt sind. Ob dieser Complex unverändert aus dem Lecithinmolekül abgeschieden werden kann, oder aber im Verlauf des Sprengens des Lecithinmoleküls gleichzeitig eine Veränderung bei dem einen oder anderen Processe erfährt, können wir heute nicht entscheiden. Der Umstand, dass Alkachlorophyll nicht identisch mit Phyllocyanin ist, spricht allerdings für die letztere Annahme. Wie dem auch sein mag, sind die gefärbten Derivate des Chlorophylls Abbauprodukte jenes Lecithins, ebenso wie Cholin oder Glycerin, ähnlich wie Glucose ein Abbauprodukt des Ruberythrinsäuremoleküls oder Cyanwasserstoffsäure das des Amygdalins ist.

Was ist nun Bode's Chorophyll? Vor allem missversteht er Hoppe-Seyler's Conception des Chlorophylls als eines Lecithins. Nach Bode ist „der Farbstoff an das Lecithin gebunden“.[1]) Dies ist widersinnig: der gefärbte Complex ist ein Bestandtheil eines Lecithins. Lecithin ist eine Gruppenbezeichnung, es giebt mehrere farblose Lecithine, und Chlorophyll scheint das erste bekannt gewordene gefärbte zu sein. Es ist demnach bereits aus diesem Grunde unlogisch zu sagen: „den durch Abspaltung des Lecithins zu isolirenden Farbstoff bezeichne ich mit Chlorophyll“[2]) — (Bode, Botanisches Centralblatt 1899 S. 237). Aber schon abgesehen davon bedient sich Bode Definitionen des „Chlorophylls“, welche sich direct widersprechen und es wird Niemanden möglich sein, sich eine Idee davon zu bilden, was Bode unter dieser Bezeichnung versteht. Aus dem eben citirten Satze zu schliessen, wäre Bode's Chlorophyll ein gefärbtes Spaltungsprodukt desjenigen Lecithins, welches ich mit Chlorophyll bezeichne. Bald darauf (l. c. 237)[3]) sagt aber Bode: „Wir entfernen nun die Lecithintheile durch Alkalien, bezüglich starke Säuren und kommen zu dem

[1]) l. c. 233 (Botanisches Centralblatt).

[2]) l. c. 15. Zeile von unten. [3]) l. c. 3. Zeile von unten.

hypothetischen Farbstoff, dem Chlorophyll, das sich mit Basen zu sehr beständigen Salzen verbindet, mit Säuren zu sehr labilen Verbindungen, die beim Verdünnen der Lösungen schon wieder zerfallen, unter Abscheidung des Chlorophylls". Was soll man hierzu sagen? Nach dem Schlusspassus dieses Satzes wären also Bode's Chlorophyll Phyllocyanin und dieser Schluss wäre mit dem zweitletzten citirten Satze in Harmonie zu bringen, wenn Bode nicht mit dem „hypothetischen Farbstoff, dem Chlorophyll" hervorgerückt wäre. Dieses „hypothetische Chlorophyll" soll nach einer anderen Aeusserung Bode's [1]) braun sein, aber auf Seite 237 seiner letzten Abhandlung findet sich der folgende Satz: „Ich habe deshalb früher vorgeschlagen, das Wort Chlorophyll für den uns in seiner Constitution noch nicht bekannten grünen Farbstoff zu reserviren." ... Wenn ich früher in Verzweiflung ausrufen musste, Bode's Chlorophyllpublication enthält mehr confuse Vorstellungen als die ältesten über diesen Gegenstand, so haben mich die letzten Publicationen Bode's davon überzeugt, dass dieses harte Urtheil vollauf berechtigt und im Interesse der Chlorophyllchemie nothwendig war. Ich muss nun noch „einige Worte bezüglich der Waffen, mit denen Herr Bode kämpft", folgen lassen. Ich nehme an, Herr Bode ist dem Druckfehlerteufel, der die falsche Angabe über die Phylloxanthinbänder in meiner Monographie an einer Stelle veranlasst hat, zu Danke verpflichtet; bedauernswerther Weise ist aber Herr Bode noch mit einem anderen Teufel in Alliance. Ich würde Bode empfehlen, diese Bekanntschaft abzubrechen, denn ihr verdankt er den Umstand, dass er zur wissentlichen Entstellung meiner Angaben über das Chlorophyllspectrum verleitet wurde. Bode wirft mir nämlich in seiner letzten Abhandlung [2]) vor, dass ich in einem Zuge in demselben (Region B—F) 3 und 4 Bänder angebe und citirt mich dementsprechend! Die wahre Sachlage ist aber folgende: Ich habe auf S. 23 meiner Mittheilung kurz den neuesten Befund meiner Versuche über das Chlorophyllspectrum angeführt, indem ich sagte, dasselbe bestehe in der Region B—F nur aus drei Bändern. Darauf folgend erwähne ich, dass Rohchlorophylllösungen, nach der

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Cassel 1898, S. 28.

[2]) Dies. Journ. [2] 60, 389.

gewöhnlichen Kraus'schen Methode gereinigt, 4 Bänder in dieser Region zeigen, aber das 4. schwächer erscheinen lassen als in den nicht gereinigten, was bereits auf das Fehlen dieses Bandes in absolut unverändertem Chlorophyll hindeutete, und schliesslich auf S. 24 sage ich, wie man dieses Band ganz zum Verschwinden bringen kann, indem man die Kraus'sche Methode im Dunkeln zur Ausführung bringt. Die ansteckende Begierde des Herrn Kohl, „zahlreiche Widersprüche" in meinen Chlorophyllarbeiten zu finden, hat sich evident auf seine „Schule" derartig verbreitet, dass nach derselben durch Dick und Dünn gefahndet wird, und mit welch erbaulichen Resultaten!

Ich muss nun noch schliesslich auf Bode's Ansichten betreffs des Alkachlorophylls und dessen Beziehung zum Phyllocyanin eingehen. Die von mir empfohlenen einfachen Experimente hat Herr Bode nicht ausgeführt, trotzdem verharrt er bei seinen falschen Anschauungen und ist immer noch der Meinung, dass das Alkalisalz des Alkachlorophylls und das Chlorhydrat des Phyllocyanins als Alkalisalz und Chlorhydrat einer und derselben Substanz aufzufassen sind. Muss ich denn Herrn Bode an eine seiner eigenen, wenigen richtigen Behauptungen erinnern, nach welchen das salzsaure Phyllocyanin derartiger labiler Natur ist, dass es beim Verdünnen mit Wasser in seine Komponenten zerfällt? Hat er sich der Mühe unterzogen, dieses freie Phyllocyanin auch wirklich zu untersuchen, hat er also die salzsaure Lösung des Phyllocyanins in Wasser gegossen, den Niederschlag abfiltrirt und näher studirt? Dieser Niederschlag ist freies Phyllocyanin und kann krystallisirt werden, es löst sich in neutralen Lösungsmitteln mit olivgrüner unschöner Farbe. Ich nehme an, Bode ist im Stande dies zu bestätigen und einzusehen, dass, falls Logik noch für etwas gilt, dieselbe Substanz aus den Alkalisalzen des Alkachlorophylls erhaltbar sein müsste, wenn Bode's oben angeführte Ansicht richtig wäre. Dank der früher negirten, heute aber von Kohl zugegebenen Spaltbarkeit der Alkalisalze des Alkachlorophylls unter dem Einfluss von Essigsäure kann man das Alkachlorophyll spielend leicht in freiem Zustande isoliren. Nach Bode müssten freies Phyllocyanin und freies Alkachlorophyll identisch sein, aber dies ist nicht der Fall, man braucht nicht einmal

zum Spectroskop zu greifen, um die Haltlosigkeit einer solchen Behauptung klar zu machen, denn Alkachlorophylllösungen sind prächtig rein grün, die des Phyllocyanins, wie gesagt, olivgrün. Schliesslich müsste, wenn Bode Recht hätte, Phyllocyanin durch Alkalibehandlung das prächtig grüne Alkalisalz des Alkachlorophylls geben und wenn Bode dieses Kunststück gelingt, dann, ich wiederhole, beschreitet die Chemie eine Epoche der Wunder.

Bode giebt übrigens selbst zu[1]), dass alkoholische salzsaure Chlorophylllösungen und mit Salzsäure behandelte alkoholische Alkachlorophylllösungen „ein ganz verschiedenes physikalisches Verhalten aufweisen", trotzdem handelt es sich nicht um verschiedene Substanzen, sondern um Unterschiede, „welche nach Ostwald's Untersuchungen zu erwarten" wären! Wie Bode sich berechtigt sehen kann, den Namen Ostwald's so häufig zu missbrauchen, ist mir wahrlich räthselhaft.

Wenn endlich Herr Bode sich gekränkt fühlt, weil ich ihm angeblich das Bestreben, sich mit fremden Federn zu schmücken, vorgeworfen habe, so hatte er hierzu keine Veranlassung. Im Gegentheil, ich bedauere, dass keiner von seinen zahlreichen Teufeln intelligent genug war, ihn von dem Aufheben von Federn abzurathen, die Andere als werthlos abgeworfen haben und die als Schmuck nicht dienen können.

Mit diesen Ausführungen will ich meine Polemik mit Hrn. Bode schliessen, und werde dessen etwaige weitere Publikationen über Chlorophyll überhaupt so lange unbeachtet lassen, als er an seinen Irrthümern bezüglich des Chlorophyllans, Phylloxanthins, der Beziehung von Alkachlorophyll zum Phyllocyanin, der Spectroskopie des Chlorophylls im Allgemeinen nicht corrigiren wird, und so lange er nicht in der Lage ist nachzuweisen, dass er die Chlorophylllitteratur gelesen und verstanden hat.

Und nun Herr Prof. Dr. Kohl. Auf meinen gegen Kohl's Arbeit über Chlorophyll gerichteten Aufsatz hat Kohl ebenfalls im Botanischen Centralblatt 1899 Nr. 33/34 S. 233 geantwortet. Seine Aeusserungen bedürfen eigentlich keiner weiteren Beleuchtung meinerseits; da ich aber beschlossen habe, auf Kohl's etwaige weitere Publikationen

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 392.

nicht einzugehen, so möchte ich hier, um Missverständnissen vorzubeugen, den Grund dieses Beschlusses kurz angeben.

1. Ich habe gegen Kohl's Beschuldigung, nach welcher in meinen Publikationen über Chlorophyll „zahlreiche Widersprüche" aufzuweisen wären, protestirt und nachgewiesen, dass Kohl zu derselben durch unaufmerksames Lesen meiner Arbeiten geführt war. Ich habe vor allem darauf hingewiesen, dass ich niemals Aethylphyllotaonin durch die Wirkung von Salzsäure auf alkoholische Phyllocyaninlösungen erhalten haben wollte, und es daher sonderbar erscheinen musste, wenn Kohl mir eine solche Methode zuschrieb. Ich betonte auch, dass, weil Alkachlorophyll bei der Behandlung mit Säuren kein Phyllocyanin liefert, es verschieden von Chlorophyll sein muss. Kohl giebt mir die folgende Antwort: nach Kohl giebt Alkachlorophyll Phyllocyanin, folglich ist er berechtigt zu sagen, dass wenn ich Alkachlorophyll mit Salzsäure behandle, ich erst Phyllocyanin erhalte, somit ist es gerade so gut, Phyllocyanin direct mit Säuren zu behandeln! Abgesehen von dieser seltsamen „Erklärung", ist sich Herr Kohl nicht bewusst, dass er der Schunck'schen Methode zur Darstellung von Alkyläthern des Phyllotaonins die „meinige" gegenüberstellte, die aber thatsächlich identisch sind und doch auf dieser angeblichen Verschiedenheit der beiden Methoden seine Beschuldigung gründete.[1]) Es waren für Kohl nur zwei Wege offen, um aus der unangenehmen Lage zu entschlüpfen, entweder seinen Irrthum einzusehen und zuzugeben oder zu schweigen. Herr Kohl hat noch einen dritten gefunden, mit welchem Resultate, ist aus Obigem ersichtlich.

2. Trotz dieser seiner falschen Beschuldigung versucht aber Kohl doch noch, Widersprüche an den Haaren heranzuziehen. Er meint, mein Vergleich der Phyllotaonin- und Phyllocyaninspectra enthalte Widersprüche, da ich sage, das erste Band des letzteren erscheine im Phyllotaonin in zwei gespalten, von denen eins aber gar nicht in die Region des entsprechenden Bandes des Phyllocyanins zu liegen kommt, was sein müsste, wenn von einer „Spaltung" die Rede ist. Ich kann diesen Einwand des Herrn Kohl unmöglich ernst nehmen und betrachte ihn als ein Bestreben, seinen einmal

[1]) l. c. 73, S. 423.

eingenommenen Standpunkt, wenn auch auf Kosten unmöglichster Argumente, aufrecht zu erhalten.

3. Ich habe Herrn Kohl vorgeworfen, die fehlerhafte Behauptung gemacht zu haben, nach welcher Alkalisalze des Alkachlorophylls durch Essigsäure nicht spaltbar wären. Kohl erhebt sich gegen diese Beschuldigung und meint, er habe für dieselbe keine parlamentarische Bezeichnung, da er selbst die Zersetzbarkeit dieses Salzes hervorhob. Ich muss daher Herrn Kohl wörtlich citiren.[1]) „Giesst man das mit Essigsäure längere Zeit gekochte Kaliumsalz des Chlorophylls in viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen ein flockiger, rein grüner Niederschlag aus; wäscht man denselben so lange mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat keinen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt, so behält man auf dem Filter ein Residuum, welches deutliche Kaliumreaction zeigt. Essigsäure ist demnach nicht im Stande, Chlorophyllkalium in seine Componenten zu zerlegen.“ Dies ist also die Art, wie Kohl polemisiren und sich selbst widersprechen kann.

4. Ich habe darauf hingewiesen, dass Kohl nicht nur meine Monographie unaufmerksam gelesen hat, sondern auch die Schunck'schen Publicationen ähnlich behandelt hat, indem ich auf die irrthümliche Behauptung Kohl's hinwies, nach welcher angeblich Schunck Phyllotaonin aus Phyllocyanin einfach durch Salzsäurewirkung erhalten sollte. Kohl giebt mir den Bescheid, ich hätte ihn nicht verstanden. Ich muss Kohl wiederum wörtlich citiren und den Leser selbst urtheilen lassen: „Eine Lösung von Salzsäure-Chlorophyll in Salzsäure und eine zum Zwecke der Darstellung von Schunck's Phyllotaonin mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Chlorophylllösung, die, wie oben beschrieben, von allen Verunreinigungen befreit war, zeigen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten absolute Uebereinstimmung.“[2]) Eine Uebereinstimmung war hier natürlich zu erwarten, da in beiden Fällen dieselbe Substanz vorlag und nur das Lösungsmittel verschieden war; ob die Uebereinstimmung absolut war, ist jedoch fraglich. Schunck's Methode zur Darstellung des Phyllotaonins aus

[1]) l. c. 73, S. 424. [2]) l. c. 73, S. 425.

Phyllocyanin bezw. Chlorophyll besteht jedoch im längeren Erhitzen bezw. Eindampfen der mit Salzsäure gesättigten Lösung. Sollte aber Kohl unter „Chlorophyll“ thatsächlich Alkachlorophyll gemeint haben, dann musste er die Bildung eines Aethers des Phyllotaonins und nicht letzteres selbst erwarten, obwohl von einem „Sättigen mit Salzsäure“ nicht die Rede ist.

5. Der Umstand, dass ich mehreren Forschern krystallisirtes Aethylphyllotaonin zur Verfügung stellte, spricht nach Kohl gar nicht für die Existenz desselben als eines einheitlichen Körpers. Dieser Einwand mag den Schein der Berechtigung haben, ich betone aber, dass Aethylphyllotaonin mit hervorragender Krystallisationsfähigkeit ausgestattet ist und, dass es neben dem Phyllotaonin und Phylloporphyrin als das am besten charakterisirte Chlorophyllderivat zu betrachten ist.[1]) Ich erinnere Hrn. Kohl auch daran, dass er Schunck als Autorität anerkennt und dass ich Schunck's Angaben bestätigen konnte. Kohl's Unfähigkeit, die einschlägigen Experimente zu wiederholen, können daher nicht gegen die Existenz des Phyllotaonins sprechen, sie beweisen etwas ganz anderes. In der Aeusserung des Herrn Kohl, er würde bereit sein, an die Existenz des Phyllotaonins zu glauben, wenn ich ihm genügend davon zur Analyse übersenden würde, zeigt sich, dass Herr Kohl den Zweck einer Analyse gar nicht versteht. Ich erkläre mich jedoch bereit, Sachkundigen Aethyphyllotaonin und Phyllotaonin in krystallisirtem Zustande, in zur spectroskopischen Untersuchung hinreichenden Mengen zur Verfügung zu stellen.

6. Ich habe Herrn Kohl darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man heute irgend etwas in der Chlorophyllchemie leisten will, man sich mit Reagensglasversuchen nicht begnügen darf, sondern die Reactionsprodukte rein in Substanz darstellen muss. Diese Aeusserung empört ihn; er kann nicht verstehen, wie ich Jemandem ungenügende Experimentirkunst vorwerfen kann, wenn ich selbst Phylloxanthin so wenig untersucht habe. Er sagt: „Phylloxanthin enthält noch Fette“; gewiss, aber diese Fette bezw. Fettsäuren werden von seinem Freunde Bode als constituirender Bestandtheil dieser Körper angesehen. „Es ist amorph“; dafür kann ich nichts, vielleicht wird es immer so bleiben. Es „schmilzt nicht“ — dies ist auch nicht meine Schuld, es zersetzt sich bei ca. 180°.[2]) „Elementaranalysen werden nicht gemacht, weil die Substanz nicht aschenfrei erhalten werden konnte“ — die Asche im Phylloxanthin ist nach Bode ebenfalls ein consti-

---

[1]) Das Phyllocyanin krystallisirt bekanntlich nur in mikroskopischen Kryställchen, Phylloporphyrin wurde nach dem Aethylphyllotaonin entdeckt.

[2]) Unreine Phylloxanthinpräparate schmelzen übrigens bereitwilligst.

tuirender Bestandtheil. „Das Absorptionsspectrum ist nicht genau bestimmt“ — ich wünsche, Herr Kohl könnte in Zukunft auch nur annähernd so genau Spectra schildern, wie dies für Phylloxanthin geschah.

7. Wie in meiner ersten gegen Kohl gerichteten Notiz bemerkt, habe ich nicht die Absicht gehabt, die ganze Kohl'sche Arbeit zu besprechen. Ich kann jedoch nicht umhin, eine Aeusserung des Herrn Kohl hier anzuführen, da sie zeigt, wie wenig Kohl und Bode das Chlorophyllgebiet beherrscht haben, ehe sie ihre „Forschungen“ begonnen hatten. Früher konnte man in der Bode'schen Dissertation keine Andeutung davon finden, dass das Chlorhydrat des Phyllocyanins durch Wasser in seine Componenten dissociirt wird, jetzt spricht er sich ganz richtig und klar über diese Thatsache aus. Kohl hingegen glaubt noch immer im Phyllocyanin eine salzsaure Verbindung vor sich zu haben, indem er sagt: „Eisessig kann auf Salzsäure-Chlorophyll (Phyllocyanin Schunck's) nicht einwirken, denn Essigsäure ist niemals im Stande, auf eine Verbindung mit Salzsäure irgend welchen Einfluss auszuüben.“[1])

8. Herr Kohl giebt Tschirch Unrecht, wenn er behauptet, dieser Forscher hätte aus Alkachlorophyll durch Salzsäurewirkung Phyllocyanin erhalten. Tschirch hat die Raction nicht näher verfolgt, war sich doch aber sicher, dass gewöhnliches Phyllocyanin nicht vorliegt, indem er das entstehende Produkt $\gamma$-Phyllocyanin nannte.

9. Ich hebe hervor, dass Kohl unter dem Einflusse meines berechtigten Angriffes den Glauben an die Unzerlegbarkeit der Alkalisalze des Alkachlorophylls durch Essigsäure aufgegeben hat und gebe mich der Hoffnung hin, dass, wenn er nicht an schwerem Daltonismus leidet, er die Verschiedenheit des freien Alkachlorophylls von freiem Phyllocyanin einsehen wird, und die von ihm und Bode verfochtene, oben schon characterisirte Ansicht über die gegenseitige Beziehung von salzsaurem Phyllocyanin und Alkalisalzen des Alkachlorophylls aufgeben wird.

10. Kohl beklagt sich, dass ich seinen Deductionen nicht genügende Aufmerksamkeit schenke. Auf Kohl's Deductionen gebe ich in der That nicht viel, wir brauchen in der Chlorophyllchemie vor Allem Thatschen und gerade Kohl's „Deductionen“ tragen daran Schuld, dass ihm das ganze thatsächliche Material nicht im richtigen Lichte erscheinen konnte.

11. Kohl empört sich, dass ich die Wellenlängen für die Bänder des Phyllotaoninspectrums aus den Zeichnungen von C. A. Schunck interpolirt und nicht selbst die Messungen

[1]) l. c. 73, S. 425. Auf das theoretisch Falsche dieses Satzes brauche ich nicht erst hinzudeuten.

vorgenommen habe und meine Werthe nur als approximativ hinstelle. Wehe! der Kohl'schen Schule droht die Secession! Bode giebt auf Spectrumuntersuchungen gar nichts, Kohl macht gegen die Interpolirung von Wellenlängen aus ad hoc verfertigten Zeichnungen Front. Kohl mag beruhigt sein. Die von mir gegebenen Wellenlängen sind für den Augenblick genau genug, sobald aber das Molekulargewicht des Phyllotaonins mit aller Bestimmtheit bekannt geworden ist, werde ich nicht verfehlen, ihn mit nichtapproximativen Werthen für die fraglichen Wellenlängen zu versehen.

12. Kohl hält es für gewagt, auf Grund der von mir erhaltenen Analysenwerthe eine Formel für so complicirte Substanzen wie es Alkachlorophyll, Phylloporphyrin etc. sind, aufzustellen, er selbst aber verspricht dem Leser bald die Resultate seiner Elementaranalyse des Phylloporphyrins zu bringen. Darf ich ihn fragen, zu welchem Zweck? Glaubt er etwa, dass das von ihm dargestellte (wenn er es überhaupt darzustellen verstehen wird) Phylloporphyrin „einfacher" sein wird als das von Schunck und mir untersuchte? Uebrigens ist die Molekulargrösse des Phylloporphyrins, wie ich demnächst zeigen werde, gar nicht bedeutend. Das ihm verwandte Hämatoporphyrin besitzt bekanntlich nach Nencki ein Molekulargewicht, welches mit dem Formelbild $C_{16}H_{18}N_2O_3$ übereinstimmt, und die von mir für Phylloporphyrin gefundenen Werthe sind von derselben Grössenordnung.

13. Herr Kohl zerbricht sich den Kopf darüber, warum ich das Phyllocyanin noch nicht analysirt habe. Ich muss Herrn Kohl ersuchen, es mir zu überlassen, zu entscheiden, wann ich dies oder jenes zu erledigen in der Lage sein werde. Diese Kohl'sche Neugierde harmonirt übrigens mit seiner Nachfrage, wie ich denn dazu komme, meine Monographie überhaupt „Chemie des Chlorophylls" zu taufen, nachdem dieselbe gar nichts Abschliessendes bringt! Und doch ist Kohl's Publication Zeuge dafür, dass diese Monographie das einzige Schriftstück war, aus welcher er den Stand der Chlorophyllchemie bis zum Jahre 1895 kennen zu lernen versuchte, aber mit keinem Erfolge, da er eben in seiner Lectüre zu oberflächlich ist und ihm die nöthige chemische Schulung abgeht.

14. Wie unaufmerksam Herr Kohl die von ihm kritisirten Arbeiten gelesen hat, beweist, dass Kohl nicht einmal den Namen des von ihm kritisirten Autoren zu schreiben weiss. Dies scheint Kohl zuzugeben, meint aber, Schunck wäre für ihn immer derselbe gründliche Forscher, „ob mit c oder ohne c geschrieben" und erklärt, es wäre ihm durchaus gleichgültig, ob der meinige mit oder ohne „ski" zu schreiben wäre. Nun, ich glaube diese letzte Aeusserung des Herrn Kohl harmonirt

mit seinen sonstigen Schriften und seiner Polemik aufs Innigste. Wenn sich aber ein officiell angestellter „Gelehrter“ einer angesehenen Hochschule so weit gehen lassen kann, dass er seine beispielslosen experimentellen Fehler, falsche Citate, leichtsinniges Lesen Arbeiten Anderer dadurch vor der öffentlichen Kritik zu schirmen versucht, dass er über den Namen seines Gegners spottet, dann muss ich mein Ziel, die Chemie des Chlorophylls vor Kohl's üblem Einfluss zu schützen, aufgeben und auf jede weitere Polemik mit ihm verzichten. Ehe ich aber mit Herrn Kohl abschliesse, möchte ich ihm einen Rath geben. Kohl erfreute sich bei seinen „langwierigen“ Untersuchungen der Unterstützung seiner physikalischen Collegen; wie wäre es, wenn er für den chemischen Theil seiner Studien die Hülfe seiner chemischen Collegen nachsuchen würde? Oder noch besser, wie wäre es, wenn er die Chemie des Chlorophylls den Chemikern ganz und gar überlassen würde? Das Botanische Centralblatt mag dadurch einige Originalabhandlungen oder richtiger originelle Mittheilungen verlieren, die Chemie des Chlorophylls würde aber dadurch entschieden gewinnen.

Manchester, im August.

---

## Bemerkung;

von

**J. Kondakow und E. Lutschinin.**

In unserer Mittheilung[1]) „Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe“ erwähnten wir unter anderem auch die Isomerisation des Dihydrocarvon in Carvenon, und sprachen uns darüber aus, dass die kürzlich von Hrn. A. Klages mitgetheilten Versuche der Isomerisation dieser Verbindungen durch Einwirkung der Ameisensäure das bestätigen, was von Kondakow und Gorbunow[2]) lange vor Hrn. A. Klages vorausgesagt war, wie es aus folgendem Citate ersichtlich ist: „Gegenwärtig wird von uns das Verhalten des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons zu organischen Säuren[3]) und den anderen Halogenwasserstoffsäuren untersucht, und zwar erstens, um die isomerisirende Einwirkung letzterer auf erstere Verbindungen festzustellen, zweitens behufs Vergleichung der Halogenwasserstoffverbindungen, welche aus denselben erhalten werden, und drittens zur Aufklärung des gegenseitigen Ueberganges des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons in einander.“

Dann weiter folgende Stelle aus der Mittheilung von Kondakow und Gorbunow: — „Aus dem Vorhergehenden

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 257. [2]) Das. 56, 255.
[3]) Selbstverständlich war die Ameisensäure nicht ausgeschlossen.

können wir vorläufig den Schluss ziehen, dass das von uns gefundene Verfahren zur Ueberführung des Dihydrocarvons in Tetrahydrocarveol von allen bis jetzt bekannten das billigste, einfachste und bequemste ist," — mit der Folgerung des Hrn. Klages vergleichend. — „Durch diese leichte und bequeme Art der Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon wird die Darstellung des Carvomenthols wesentlich vereinfacht. Man wird es jetzt mit Vortheil auf diesem Wege bereiten", — bemerkten wir, wie es wohl auch wahrscheinlich jedem anderen Leser, ohne Unterschied der Nationalität, ergehen würde, die Aehnlichkeit derselben und sagten daher „durch einen erstaunlichen Zufall hat Hr. Klages jetzt fast dasselbe wiederholt."

Diese letzte Phrase wird von Hrn. Klages als persönliche Bemerkung aufgefasst, und veranlasst ihn, darin die Beschuldigung zu erblicken, die Schlussfolgerung von Kondakow und Gorbunow copirt zu haben.

Zu unserem Bedauern erregte die Folgerung, obgleich sie aus den einfachen Vergleichen der Citate der Mittheilungen von Kondakow-Gorbunow und Klages ersichtlich ist, das Missvergnügen des letzteren, wir sahen und sehen in dieser Zufälligkeit nur ein Uebersehen der Mittheilung von Kondakow und Gorbunow, sonst würde Hr. Klages auch wohl kaum so entschieden sagen: „Dagegen muss ich mich entschieden verwahren gegen die Behauptung, dass Hr. Kondakow die Umwandlung des Dihydrocarvon in Carvenon durch die Ameisensäure vor mir publicirt oder auch nur so angedeutet hat, dass dieselbe einem Dritten bekannt sein musste."

Wir negiren keineswegs, dass Hr. Klages vor uns die Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon durch Einwirkung von Ameisensäure veröffentlicht hat, bestehen aber nach wie vor darauf, dass fast vor 2 Jahren in allgemeingebräuchlicher und allen Fachgenossen verständlicher Weise von Kondakow und Gorbunow — wie es aus dem ersten Citate ersichtlich ist — gesagt wurde, dass von ihnen das Verhalten von Dihydrocarvon, Carvenon und Caron zu den organischen Säuren überhaupt untersucht wird, um die isomerisirende Wirkung derselben auf diese Verbindungen zu studiren.

Diese Anzeige ist augenscheinlich Hrn. Klages entgangen.

Von weiteren Auseinandersetzungen mit Hrn. Klages über diesen Gegenstand sehen wir ab und bemerken nur, dass wir in den veröffentlichten Versuchen desselben über die Isomerisation des Dihydrocarvon in Carvenon durch Einwirkung der Ameisensäure nur eine Bestätigung der Voraussage von Kondakow und Gorbunow erblicken.

Dorpat (Jurjew), den 24./5. Januar 1900.

# Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

## 75. Beitrag zur Kenntniss von den Isomerieverhältnissen der Oel-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure;

von

**Alexius Albitzky.**

Vorstehende Untersuchung wurde unternommen, um die Umwandlungsprodukte der Oel- und Elaidinsäure näher kennen zu lernen, wobei das Hauptaugenmerk auf diejenigen Verbindungen gerichtet wurde, welche sich durch die Einwirkung von unterchloriger Säure auf genannte Säuren bilden, und auf die aus diesen zu erhaltenden Reduktionsprodukte. Ferner wurde auch die eventuelle Bildung von Glycidsäuren berücksichtigt. Die Vorversuche mit einem durch HClO erhaltenen Additionsprodukte der Elaidinsäure gaben keine fassbaren Resultate, obgleich die Reduktion nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurde. Bei der Reduktion mit Hülfe von metallischem Natrium beobachtete ich die Bildung eines ganz unerwarteten Produktes, und zwar derjenigen Dioxystearinsäure, welche durch Oxydation der Oelsäure erhalten wird. Da ich mir die Bildung jener Säure durch Einwirkung von Alkali auf Chloroxystearinsäure erklärte, so wurden zugleich die Beziehungen der Chloroxysäuren zu KOH eingehend studirt. Untersucht wurden die aus Oel-, Elaidin- und Isoölsäure erhaltenen Chloroxystearinsäuren, ebenso wie die aus Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure dargestellten Chloroxybehensäuren.

### Darstellung der Chloroxysäuren.

Zuerst sollte eine Methode zur Darstellung von Chloroxysäuren ausgearbeitet werden. Am befriedigendsten schien mir die Vereinigung von HClO mit den betreffenden Salzen und nicht mit den freien Säuren zu erfolgen. Es wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

25—30 Grm. einer Säure wurden unter Erwärmen bei Gegenwart von Phenolphtaleïn in schwacher Aetzkalilauge gelöst, und dieselbe so lange in kleinen Quantitäten hinzugefügt, bis die Oeltropfen völlig verschwanden und eine Rothfärbung auftrat. Die erhaltene Lösung wurde in ein Gefäss filtrirt, welches so viel Wasser enthielt, dass im Ganzen etwa 5—6 Liter Flüssigkeit resultirten. Nach dem Erkalten wurde der Flüssigkeit, in welcher sich nur Salze der Oel- und Isoölsäuren gelöst, oder in Form einer Trübung ausgeschieden hatten, wogegen sich die übrigen Säuren grösstentheils im Niederschlag befanden, allmählich unter Umschwenken HClO zugefügt.

Die erforderliche unterchlorige Säure wurde anfangs durch Einwirkung von Chlor auf HgO, welches zuvor mit Wasser angerührt war, dargestellt; da jedoch dieses eine zeitraubende Operation ist, so wurde für gewöhnlich ein anderes Verfahren eingeschlagen, und zwar Chlor in eine mit Eis gekühlte NaOH-Lösung (1 Thl. NaOH in 10 Thln. $H_2O$ gelöst) eingeleitet.

$$NaOH + Cl_2 = NaCl + HClO.$$

Das Quantum NaOH wurde so genommen, dass 3—4 Thle. desselben einem Theile der Säure entsprachen. Nachdem 1 Thl. NaOH in 10 Gewichtstheilen Wasser gelöst, wurde die Lösung unter beständiger Abkühlung so lange mit Chlor gesättigt, bis keine weitere Absorption erfolgte und das Gefäss sich vollständig mit Chlorgas gefüllt hatte. Die so erhaltene Lösung wurde sofort in Gebrauch genommen. Nach Zusatz von HClO zur Lösung des Salzes der zu untersuchenden Säure verschwand anfangs der Geruch von HClO und die Reaction wurde als beendet betrachtet, wenn im Verlaufe einer halben Stunde der Geruch nach unterchloriger Säure noch wahrnehmbar war. Anfangs wurde die Lösung auf Zusatz von HClO milchig, bald darauf aber schieden sich allmählich die Fettsäuren aus. Um den Ueberschuss an HClO zu zerstören, wurde schweflige Säure zugesetzt, wonach eine bedeutende Ausscheidung von Fettsäuren erfolgte; zum Schluss wurde zur vollständigen Abscheidung der Säuren noch verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Chloroxysäuren wurden durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter

filtrirt. Die durch HClO erhaltenen Additionsprodukte der Oel- und Erucasäure stellten ein dickflüssiges, öliges Liquidum dar, welches durch seinen Gehalt an Wasser getrübt war; von letzterem konnte es durch Lösen in Aether getrennt werden. Obgleich die übrigen Chloroxysäuren sich in festem Zustande als schwammige Masse ausschieden, enthielten sie doch ebenfalls Wasser, welches durch einfaches Auspressen zwischen Fliesspapier nicht entfernt werden konnte, da dieselben beim Trocknen klebrig wurden und dem Papier zu stark anhafteten. Gleichfalls konnte der Wassergehalt durch Kochen über Wasser nicht entfernt werden. Dieser Versuch wurde in der Voraussetzung unternommen, dass die beim Erhitzen mit Wasser klar werdenden Chloroxysäuren sich nach dem Erstarren leicht zwischen Papier trocknen lassen würden. Um den Wassergehalt zu beseitigen, mussten die fetten Säuren ebenfalls in Aether gelöst werden. Die Darstellung der Chloroxysäuren in dieser Art gab bessere Resultate, als z. B. die Behandlung der freien Säuren mit HClO, da dieselben schwer von Wasser befeuchtet werden. Letzteres Verfahren wurde überhaupt fernerhin benutzt, um Chloroxysäuren zu bereiten. Verhältnissmässig schlechter ging die Verbindung von HClO mit der Brassidin- und Isoerucasäure vor sich; die erhaltenen Produkte enthielten weniger Chlor, als nach der Theorie zu erwarten war. Ursache dieser Erscheinung konnte nur der Umstand sein, dass die Alkalisalze jener Säuren als fast unlöslich in kaltem Wasser sich in toto ausschieden. In solchen Fällen wurde das Reactionsprodukt durch Umkrystallisiren gereinigt; da ich jedoch für meine Zwecke nicht vollkommen reiner Chloroxysäuren bedurfte und das Umkrystallisiren eine beschwerliche Operation ist, so unterblieb es meist; doch wurde die Reinheit der erhaltenen Säuren jedes Mal durch eine Chlorbestimmung geprüft.

Das zu untersuchende Material war folgendes:

Eine Oelsäure, welche durch Verseifen von Mandelöl gewonnen worden war und von den festen Säuren durch die Löslichkeit der Bleisalze in Aether getrennt wurde. Die zu den Versuchen verwendete Säure war aus dem Bleisalz dargestellt und wurde keiner weiteren Reinigung unterworfen.

Erucasäure (Kahlbaum), welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war. Zu Versuchen wurden nur Fractionen benutzt, die zwischen 31°—34° fest wurden; der Erstarrungspunkt wurde am Thermometer abgelesen, das in die durch Erwärmen verflüssigte Säure gebracht war.

Die Elaidinsäure erhielt ich durch Hrn. Prof. A. Saytzeff; sie war durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Oelsäure gewonnen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren erwies sie sich als vollkommen rein.

Brassidin-, Isoöl- und Isoerucasäure wurde entweder von mir selbst, oder unter meiner Leitung von Praktikanten im chemischen Laboratorium der Kasan'schen Universität dargestellt. Alle diese Präparate wurden nach bekannten Methoden gereinigt, wobei zu Versuchen nur solche Fractionen Anwendung fanden, deren Schmelzpunkt mit dem schon bekannten (für Brassidinsäure) übereinstimmte, oder um 3 bis 4 Grad von den Constanten abwich. Die Verwendung eines derartigen nicht vollkommen reinen Materials musste wegen der äusserst schwierigen Reindarstellung der Isoöl- und Isoerucasäure zugelassen werden.

Die erhaltenen Chloroxysäuren besassen folgende Eigenschaften:

Die aus Oelsäure gewonnene Chloroxystearinsäure stellte ein gelbliches, sich allmählich braun färbendes öliges Fluidum dar, welches dickflüssiger als Oelsäure ist. Die aus der Elaidinsäure gewonnene Chloroxystearinsäure präsentirte sich anfangs gleichfalls als eine ölige, dickflüssige Masse, die aber allmählich krystallinisch erstarrte. Obgleich die übrigen Chloroxysäuren leichter krystallisirten, waren doch die erhaltenen Krystalle derart von einer dickflüssigen, öligen Masse dnrchsetzt, dass es schwer fiel, den Schmelzpunkt derselben zu bestimmen. Es wurde wohl versucht, den Schmelzpunkt festzustellen, jedoch waren die Resultate wenig befriedigend; so schmolz Chloroxystearinsäure, die aus Elaidinsäure gewonnen war, bei 44°—55°, die aus Isoölsäure erhaltene bei 38°—48°.

Die Resultate der Chlorbestimmung der verschiedenen Chloroxysäuren sind im Folgenden niedergelegt, wobei vorausgeschickt sein möge, dass dieselben sofort nach dem Abdestilliren des Aethers und kurzem Trocknen im Exsiccator

analysirt wurden, ohne dass irgend eine Reinigungsoperation mit ihnen vorausgegangen wäre.

1. 0,4495 Grm. Chloroxystearinsäure aus Oelsäure gaben 0,189 Grm. AgCl.

2. 0,337 Grm. Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure gaben 0,1405 Grm. AgCl.

3. 0,3395 Grm. Chloroxystearinsäure aus Isoölsäure gaben 0,143 Grm. AgCl.

4. 0,3545 Grm. Chloroxystearinsäure aus Isoölsäure gaben 0,144 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | | | | Berechnet für $C_{18}H_{35}ClO_3$: |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Cl | 10,40 | 10,31 | 10,42 | 10,04 | 10,61 %. |

Zur Analyse 4 wurde eine Chloroxystearinsäure benutzt, die nachher dargestellt war.

0,202 Grm. Chloroxybehensäure aus Erucasäure gaben 0,0675 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{43}ClO_3$: |
|---|---|---|
| Cl | 8,26 | 9,09 %. |

0,279 Grm. Chloroxybehensäure aus Brassidinsäure gaben 0,077 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{43}ClO_3$: |
|---|---|---|
| Cl | 6,82 | 9,09 %. |

Die vorliegende Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt und sowohl das Krystallisationsprodukt (Analyse 1), wie auch die Mutterlauge (Analyse 2) analysirt.

1. 0,257 Grm. Substanz gaben 0,0172 Grm. AgCl.
2. 0,259 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{22}H_{43}ClO_3$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| Cl | 2,56 | 10,41 | 9,09 %. |

1. 0,2365 Grm. Chloroxybehensäure aus Isoerucasäure gaben 0,078 Grm. AgCl.

2. 0,299 Grm. Chloroxybehensäure aus Isoerucasäure gaben 0,086 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{22}H_{43}ClO_3$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| Cl | 8,15 | 7,23 | 9,09 %. |

Analyse 2 wurde mit einer Säure, welche ein anderes Mal bereitet worden war, ausgeführt.

Diese Chloroxysäure war aus Alkohol umkrystallisirt, und es wurde die Mutterlauge analysirt.

0,2587 Grm. Substanz gaben 0,0942 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{22}H_{43}ClO_3$: |
|---|---|---|
| Cl | 9,00 | 9,09 %. |

## Einwirkung von KOH auf Chloroxysäuren.

In erster Reihe wurden Versuche mit Choroxystearinsäure unternommen, die aus Elaidinsäure gewonnen war.

Die Reaction mit KOH wurde entweder durch Kochen oder Erwärmen mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von KOH in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt. Die besten Ausbeuten wurden in der Weise erzielt, dass eine der Chloroxysäure gleiche Gewichtsmenge KOH genommen wurde, welche vorher in einer kleinen Menge Wasser in einer Porcellanschale gelöst worden war; dieser Lösung wurde beim Erwärmen auf dem Sandbade die Chloroxysäure hinzugesetzt, welche, um ein schnelleres Mischen zu bewirken, in wenig Alkohol gelöst wurde.

Diese Mischung wurde daraufhin, unter Umrühren mit dem Glasstabe, so lange erhitzt, bis sich der Ueberschuss von Wasser vollkommen verflüchtigt hatte, und die Masse beim Erkalten eine derartige Consistenz behielt, dass sie in eine Glasröhre geschüttet werden konnte. Nach dem Zuschmelzen der Glasröhre wurde die Substanz in dieser etwa 6—7 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt. Die weitere Bearbeitung bestand darin, dass der Inhalt der Glasröhre, die noch mit heissem Wasser nachgespült war, in eine Schale gebracht und durch Salzsäure zerlegt wurde. Die ausgeschiedenen Säuren wurden zuerst aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt.

Von den durch Einwirkung von KOH auf Chloroxystearinsäure (aus Elaidinsäure) erhaltenen Produkten gelang es mir nur jene Dioxystearinsäure zu isoliren, welche schon früher bei der Oxydation der Oelsäure durch Kaliumpermanganat gewonnen worden war.[1])

Der Schmelzpunkt der von mir dargestellten Säure lag zwischen 127°—131°, Erstarrungspunkt bei 125°.

Obgleich die erhaltene Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist, als den von Prof. A. Saytzeff angegebenen, 136,5°,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 541.

so muss sie dennoch als mit ihr identisch angesprochen werden, da eine durch Oxydation gewonnene Dioxystearinsäure äusserst sorgfältig gereinigt werden muss, um den Schmelzpunkt von 136,5° zu erzielen, was ich aus Mangel an Versuchsmaterial nicht ausführen konnte. Um die Reinheit zu prüfen, wurde die gewonnene Säure einer Elementaranalyse unterworfen.[1])

1. 0,1535 Grm. Subst. gaben 0,3825 Grm. $CO_2$ u. 0,1600 Grm. $H_2O$
2. 0,1130 Grm. Subst. gaben 0,2820 Grm. $CO_2$ u. 0,1180 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C | 67,96 | 68,06 | 68,36 % |
| H | 11,58 | 11,60 | 11,39 „. |

Eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5°, als Normalprodukt einer Reaction, gelang es mir trotz allen Bemühens nicht zu gewinnen. Es ist wohl auch kaum anzunehmen, dass ein ähnliches Produkt gewonnen wird, wenn die Schmelzpunktstemperaturen der Fractionen, die beim Umkrystallisiren erhalten werden, in Betracht gezogen werden. Im Folgenden mögen einige Versuche, eine Säure vom Schmelzp. 99,5° darzustellen, angeführt werden:

1. Reactionsprodukt aus Alkohol, nach der Umkrystallisation aus Aether, gab folgende Fractionen a) vom Schmelzp. 127°—131°, Erstarrungsp. 125°, b) vom Schmelzp. 127°—128°, Erstarrungsp. 121°, c) vom Schmelzp. 52°—57°, Erstarrungsp. 51°—49°. Die alkoholische Mutterlauge gab eine Substanz mit dem Schmelzp. 45°—55°, Erstarrungsp. 46°—43°.

2) Krystallisationsprodukt aus Alkohol, umkrystallisirt aus Aether: a) Schmelzp. 129°—130°, Erstarrungsp. 124°—123°, b) Schmelzp. 128° bis 129°, Erstarrungsp. 124°, c) Schmelzp. 43°—60°, Erstarrungsp. 40° bis 39°. Die alkoholische Mutterlauge gab eine Substanz mit dem Schmelzp. 43°—46°, Erstarrungsp. 40°—39°.

In Anbetracht einer derartigen isomerisirenden Wirkung von KOH konnte erwartet werden, dass aus Chloroxystearinsäure (aus Oelsäure) eine Dioxystearinsäure dargestellt werden könnte, deren Schmelzp. nicht 136,5°, sondern 99,5° ist, also die Säure, welche bei der Oxydation von Elaidinsäure durch Kaliumpermanganat erhalten worden war. Ein demgemässer Versuch ergab auch ein der Erwartung entsprechendes Resultat.

---

[1]) Wie in diesem, so auch in allen folgenden Fällen wurde die Verbrennung mit CuO und $PbCrO_4$ ausgeführt.

10 Grm. Chloroxystearinsäure, aus Oelsäure erhalten, mit 10,4% Chlorgehalt, wurden mit 10 Grm. KOH gemischt, wie oben angegeben, und 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Von der durch Zerlegen mit HCl in einer Quantität von 9 Grm. ausgeschiedenen Säure verblieben nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 4 Grm., welche, nochmals aus Aether umkrystallisirt, folgende Fractionen ergaben:

1. Schmelzp. 96°—99°, Erstarrungsp. 85°—84°; 2. Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 87°—86°; 3. Schmelzp. 95°—98°, Erstarrungsp. 88°—86°; 4. Schmelzp. 94°—96°, Erstarrungsp. 87°—86°. Alle diese Fractionen enthielten kein Chlor; ihr Gesammtgewicht betrug etwa 3 Grm. Die Fraction vom Schmelzp. 96°—99° und vom Erstarrungsp. 85°—84° wurde analysirt.

0,1321 Grm. Subst. gaben 0,3315 Grm. $CO_2$ und 0,1349 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 68,44 | 68,36 % |
| H | 11,35 | 11,39 „. |

Die Mutterlauge von der Krystallisation aus Alkohol wurde nochmals mit KOH erhitzt, in der Voraussetzung, dass die Reaction noch nicht beendet sei; da jedoch das Reactionsprodukt nach dem Zerlegen durch HCl flüssig blieb, unterblieb die weitere Untersuchung des Produktes. Aehnliche Versuche wurden noch mehrfach unternommen, jedoch gelang es bei keinem einzigen, als Resultat ein normales Produkt, d. h. eine Dioxystearinsäure von höherem Schmelzpunkt zu erzielen. Da eine solche Dioxystearinsäure schwer in Aether löslich ist, so hätte ihre Bildung leicht bemerkt werden können. Nur ein einziges Mal wurde beim Umkrystallisiren aus Aether in sehr geringer Menge ein Fraction erhalten, deren Schmelzp. 119° bis 122°, Erstarrungsp. 113°—108°, betrug. Dieses Produkt kann aber nur ein zufälliges gewesen sein, da die zweite Fraction bei diesem Versuche den Schmelzp. 89°—90°, Erstarrungsp. 80° bis 78° aufwies, und trotz dreimaligem Umkrystallisiren aus Aether liess sich der Schmelzpunkt nur bis auf 95°—97° erhöhen, Erstarrungsp. 84,5°—83°.

Dieselbe Isomerisation wurde bei der Eruca- und Brassidinsäure beobachtet.

Der erste Versuch mit Chloroxybehensäure (aus Erucasäure) wurde schon im Anfange der Untersuchung mit alkoholischer Lösung von KOH unternommen, wobei zur Reaction 15 Grm. $C_{22}H_{43}ClO_3$ und 45 Grm. einer KOH-Lösung (1 Thl. KOH, 3 Thl. $C_2H_6O$) benutzt wurden. Diese Mischung wurde im Glasrohr 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol resultirten 3 Grm. Substanz, die durch Aether in Fractionen zerlegt wurden: 1. gegen 1 Grm. vom Schmelzp. 96°—98°, Erstarrungsp. 92° bis 91°; 2. vom Schmelzp. 88°—93°, Erstarrungsp. 88°—84° und 3. Produkt aus der Mutterlauge vom Schmelzp. 73°—78°, Erstarrungsp. 65°—60°.

Die Fraction vom Schmelzp. 96°—98° ergab bei der Analyse:

1. 0,116 Grm. Subst. gaben 0,3020 Grm. $CO_2$ und 0,1275 Grm. $H_2O$.
2. 0,127 Grm. Subst. gaben 0,3295 Grm. $CO_2$ und 0,1370 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C | 71,00 | 70,76 | 70,96 % |
| H | 12,20 | 11,98 | 11,83 „. |

Ebensolche Resultate wurden auch bei der Einwirkung von wässriger KOH-Lösung erzielt, nur mit dem Unterschiede, dass die Ausbeute an Dioxybehensäure eine bessere war.

Es wurden zum Versuche 10 Grm. Chloroxybehensäure mit 8,26% Chlorgehalt und 8 Grm. KOH verwendet, wobei nach der Reaction 3,5 Grm. aus Alkohol umkrystallisirten Produktes gewonnen wurden, welches nochmals aus Aether mit Zusatz von Alkohol (wegen der Schwerlöslichkeit in reinem Aether) umkrystallisirt wurde.

Es resultirten folgende Fractionen: 1. Schmelzp. 97°—99°, Erstarrungsp. 94°—92°; 2. Schmelzp. 99°—102°, Erstarrungsp. 93°—92°; 3. Schmelzp. 97,5°—99°, Erstarrungsp. 90°—88°; 4. Schmelzp. 72°—76°.

In den ersten drei Fällen, deren Gesammtgewicht gegen 3 Grm. betrug, war keine Spur von Chlor zu constatiren, im vierten fanden sich schon Spuren desselben.

Aus Obigem ist zu ersehen, dass auch hier ein Normalprodukt von Dioxybehensäure mit dem Schmelzp. 133°, wie sie bei Oxydation der Erucasäure durch Kaliumpermanganat gewonnen wird, nicht erhalten werden konnte, sondern es resultirte eine

Säure vom Schmelzp. 99°—100°, der dem der Brassidinsäure entspricht.

Aehnliche Resultate wurden bei der Einwirkung von KOH auf Chloroxybehensäure aus Brassidinsäure erzielt:

Beim ersten Versuche wurde 24 Grm. alkoholischer Lösung von KOH (1 Thl. KOH und 3 Thl. $C_2H_6O$) auf 8 Grm. Chloroxysäure verwendet, die Mischung 7 Stunden lang auf 140° erhitzt; nach der Zerlegung des Reactionsproduktes mittelst HCl wurden 2 Grm. eines Produktes erhalten, das aus Alkohol und nachher aus Aether umkrystallisirt folgende Fractionen ergab: 1. Schmelzp. 126°—127°, Erstarrungsp. 121°—118° (Gewicht gegen 0,3 Grm.); 2. Schmelzp. 62°—65°, Erstarrungsp. 64°—61°; 3. Schmelzp. 65°—69°, Erstarrungsp. 62°—60°.

Bei der Einwirkung einer wässrigen Lösung von KOH war die Ausbeute an Dioxybehensäure besser, was durch folgenden Versuch veranschaulicht ist.

20 Grm. Chloroxybehensäure, Chlorgehalt 10,41%, mit 20 Grm. KOH gemischt. Die Mischung wurde 7 Stunden lang auf 160° erhitzt, durch HCl zerlegt; es resultirten 3 Grm. Krystallisationsprodukt aus Alkohol, welches nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether 2 Grm. Substanz vom Schmelzp. 128°—132°, Erstarrungsp. 124°—123° ergab.

1. 0,115 Grm. Subst. gaben 0,299 Grm. $CO_2$ und 0,125 Grm. $H_2O$.
2. 0,137 Grm. Subst. gaben 0,357 Grm. $CO_2$ und 0,145 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C | 70,91 | 71,06 | 70,96 % |
| H | 12,07 | 11,76 | 11,83 „ . |

Die Mutterlauge wurde in beiden Fällen, nachdem der Alkohol abdestillirt war, nochmals mit KOH erwärmt, wobei noch 2 Grm. einer zweimal aus Alkohol umkrystallisirten und mit Aether ausgewaschenen Fraction gewonnen wurden, deren Schmelzp. 127°—128°, Erstarrungsp. 121°—120° war. Es wurde also auch in diesem Falle kein normales Produkt erzielt.

Von Interesse war es zu ermitteln, wie sich die Additionsprodukte der Isoöl- und Isoerucasäure mit unterchloriger Säure zu KOH verhalten würden. Zu diesem Zwecke wurden

etliche Versuche unternommen, die zu ganz unerwarteten Resultaten führten.

I. 9 Grm. Chloroxystearinsäure aus Isoölsäure, mit einem Chlorgehalt von 10,42%, wurden nach gewöhnlicher Methode mit 9 Grm. KOH behandelt, und die Mischung 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Durch Zerlegung mittelst HCl resultirten 7 Grm. einer Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt 1,5 Grm. erster Fraction ergaben. Diese wurde durch Aether in drei Fractionen zerlegt: 1. gegen 1 Grm. vom Schmelzp. 125°—126°, Erstarrungsp. 124°—120°; 2. Schmelzp. 122°—125°, Erstarrungsp. 120°—116°; 3. Schmelzp. 82°—107°. Die 2. und 3. Fraction enthielten Chlor.

Die Fraction vom Schmelzp. 125°—126° gab bei der Verbrennung folgende Resultate.

1. 0,1409 Grm. Subst. gaben 0,279 Grm. $CO_2$ und 0,1175 Grm. $H_2O$.
2. 0,1538 Grm. Subst. gaben 0,386 Grm. $CO_2$ und 0,1500 Grm. $H_2O$

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C | 68,61 | 68,44 | 68,36 % |
| H | 11,77 | 11,53 | 11,39 „. |

II. 4 Grm. Chloroxystearinsäure vom Chlorgehalt 10,09% wurden mit 4 Grm. KOH gemischt, die Mischung 8 Stunden lang bis auf 200° erhitzt. Nach der Zerlegung mittelst HCl und Umkrystallisiren aus Alkohol resultirten 2 Grm. erster Fraction, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether einen Schmelzp. von 128°—130°, Erstarrungsp. 124°—122°, aufwies. Die zweite Fraction aus Alkohol, aus Aether umkrystallisirt, zeigte einen Schmelzp. von 120°—122°, Erstarrungsp. 117°—116°.

Weniger befriedigende Resultate wurden bei der Einwirkung von KOH auf Chloroxybehensäure aus Isoerucasäure erzielt.

Es wurden zwei diesbezügliche Versuche gemacht, bei denen nur sehr geringe Mengen Substanz gewonnen wurden, welche, dank zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen der Krystalle auf dem Filter mit Aether, kein Chlor enthielt.

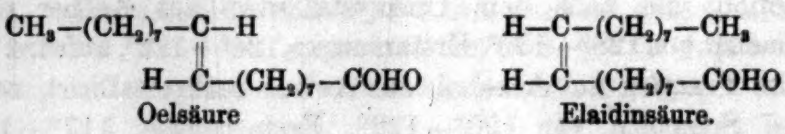
Beim ersten Versuche resultirte ein Produkt vom Schmelzp. 118°—120°, Erstarrungsp. 117°—116°, beim zweiten vom Schmelzp. 115°—120°, Erstarrungsp. 117°—109°.

Wie bekannt, wurde bei der Oxydation der Isoölsäure durch Kaliumpermanganat eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 79°, bei der Oxydation der Isoerucasäure eine Dioxybehensäure vom Schmelzp. 88° gewonnen. Bei Einwirkung von KOH auf die Chloroxysäuren gewinnt man dagegen eine Dioxystearinsäure, die der Oelsäure entspricht, und ein Produkt vom Schmelzp. 118°—120°, welches als eine nicht ganz reine Dioxybehensäure, die bei Oxydation der Erucasäure erhalten wird, aufgefasst werden muss. Für die Bildung von Dioxysäuren von hohen Schmelzpunkten existirt dagegen keine Erklärung.

Es lässt sich kaum annehmen, dass das Ausgangsmaterial, die verwendeten Isosäuren, nicht rein waren, denn sie wurden aus gewöhnlicher Oel- und Erucasäure gewonnen und möglichst gereinigt, und wenn man auch eine geringe Beimischung von letzteren zulässt, so hätten doch Dioxysäuren vom Schmelzp. 100° resultiren müssen.

Vom Gesichtspunkte der geometrischen Isomerie, mit Hülfe welcher man jetzt gewöhnlich die Isomerie der Oel- und Elaidinsäure, sowie Eruca- und Brassidinsäure erklärt, kann die Bildung anderer Dioxysäuren bei aufeinander folgender Einwirkung von HClO und KOH ebenso wenig erklärt werden.

Nach Wislicenus[1]) giebt man der Oel- sowie der Erucasäure eine axialsymmetrische, der Elaidin- und Brassidinsäure eine plansymmetrische Formel:




Oelsäure Elaidinsäure.

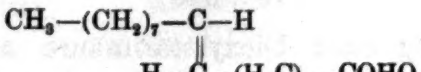
Der Uebergang einer Substanz mit axialsymmetrischer Structur in eine solche mit plansymmetrischer, wie hier aus der Oelsäurereihe in die der Elaidinsäure, ist leicht in solchen Fällen zu erklären, wo dieser Uebergang durch Addition von zwei gleichen Radicalen bewirkt wird, z. B. durch Addition zweier Haloidatome, dann Abspalten eines Haloidwasserstoffs und schliessliche Substitution des übrigen Haloids durch Wasser-

[1]) Ueber räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, 1887, S. 47. Die Formeln von Wislicenus sind im Sinne der Stellung der doppelten Bindung abgeändert; es sind nur die gebräuchlichsten angeführt.

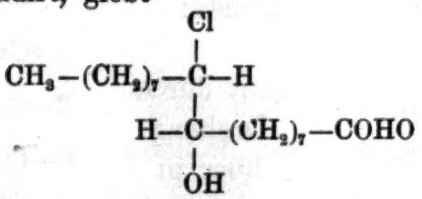
stoff. Auf solchem Wege führte Holt[1]) die Erucasäure in Brassidinsäure über und umgekehrt. Im gegebenen Falle ist es jedoch nicht genügend, die Erscheinung allein durch Rotation in Folge Ueberganges in eine beständigere Form zu erklären, es muss hier noch eine Isomerisation zugelassen werden.

Dieses wird durch nachstehendes Beispiel verständlich:

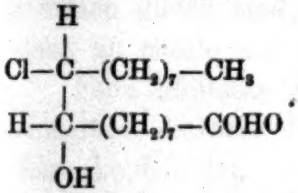
Oelsäure



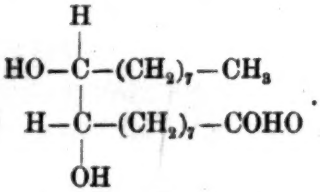
zu ihr HClO addirt, giebt



Eine Chloroxystearinsäure mit solcher Structur geht durch Drehung in eine Säure mit anderer Structur über, in Folge der die Richtung bestimmenden Wirkung der Radicale, welche die grösste Affinität zu einander haben.

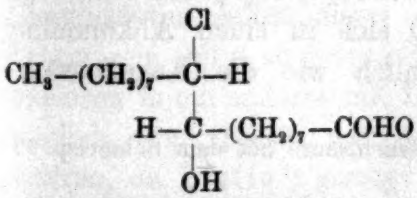


Wenn Cl durch OH ersetzt wird, erhalten wir:



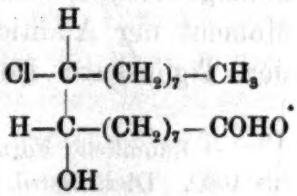
Durch solche Verschiebung liesse sich die Reaction erklären, wenn die erhaltene Säure ebendieselbe wäre, welche durch Oxydation der Oelsäure und aus ihrem Dibromid erhalten wird.

Im vorliegenden Falle muss noch eine Umlagerung zugelassen werden, die im Moment der Substitution des Chlors durch das Hydroxyl auch vor sich geht, was aus Folgendem zu ersehen ist.



Erstes Produkt der Addition von HClO zur Oelsäure

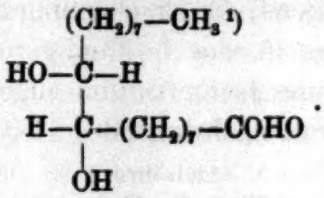
geht durch Drehung über in



beständige Form.

[1]) Ber. 24, 4120.

Wenn neben der Substitution des Chlors eine gleichzeitige Umlagerung vor sich geht, so entsteht:

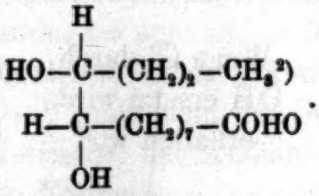


Auch bei Bildung einer Dioxystearinsäure aus Elaidinsäure, mit hohem Schmelzpunkt, muss eine derartige Umlagerung nothwendig vorausgesetzt werden:

Erstes Produkt der Addition von HClO zur Elaidinsäure

beständige Form.

In Folge Substitution von Chlor und Umlagerung entsteht



Derartige Fälle von Umlagerung sind auch schon aus der Litteratur bekannt. Melikoff und Petrenko-Kritschenko[3]) erhielten bei Addition von HClO zur Angelicasäure 2 Chloroxyvaleriansäuren, von denen die eine, die $\alpha$-Oxy-$\beta$-chlorvaleriansäure vom Schmelzp. 75°, sich als vollkommen identisch mit der $\alpha$-Oxy-$\beta$-chlorvaleriansäure erwies, die durch Addition von HClO zur Tiglinsäure resultirt. Genannte Forscher setzten anfangs voraus, dass die entstehende $\alpha$-Oxy-$\beta$-chlorsäure im Moment der Addition von HClO sich in einen Abkömmling der Tiglinsäure isomerisirt, ähnlich wie die Angelicasäure

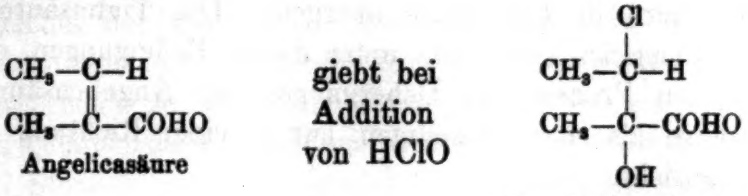
---

[1]) Räumliche Formel der Dioxystearinsäure mit dem Schmelzp. 99° bis 100°. Dies. Journ. [2] 50, 85.

[2]) Formel einer Dioxystearinsäure mit dem Schmelzp. 136,5°. Dies. Journ. [2] 50, 85.

[3]) Ann. Chem. 257, 113.

selbst unter Einfluss von Mineralsäuren in Tiglinsäure übergeht. Von dieser Voraussetzung musste jedoch zurückgegangen und das Verhalten der Angelicasäure, als unerklärlich angesehen werden.




Angelicasäure

α-Oxy-β-chlorvaleriansäure mit dem Schmelzp. 75°.

Tiglinsäure

α-Oxy-β-chlorvaleriansäure mit dem Schmelzp. 75°.

Da die so gewonnenen Chloroxyvaleriansäuren einander vollkommen gleich sind, muss eine Umlagerung von H und $CH_3$, eines an Stelle des anderen, zugegeben werden.

Eine ähnliche Erscheinung von Umlagerung wurde von denselben Autoren [1]) auch bei Abkömmlingen der Isocrotonsäure beobachtet.

In genannten Fällen geht die Umlagerung nur in einer Richtung vor sich, also Umwandlung von Substanzen mit axialsymmetrischer Structur in solche mit einer plansymmetrischen, während meinen Beobachtungen nach der Uebergang aus einer Reihe in die andere und auch in umgekehrter Richtung stattfindet. In Folge dieser Beobachtungen tauchte die Voraussetzung auf, es könnte die Fähigkeit solchen Ueberganges von irgend welchen Eigenschaften abhängen, die den Oel- und Elaidinsäuren selbst eigen sind. Wenn die Voraussetzung richtig sein sollte, so musste die Umwandlung von einem Stereoisomeren in ein anderes mit Hülfe eines und desselben Reagens möglich sein. Dieses war noch insofern interessant zu constatiren, da Fittig [2]) gezeigt hat, dass es möglich ist, die An-

[1]) Ann. Chem. 266, 358.
[2]) Ann. Chem. 283, 107.

gelicasäure durch Erwärmen mit einer Lösung NaOH in Tiglinsäure überzuführen; es gehen etwa $^2/_3$ der ersteren in die letztere über. Dieser Uebergang kann auch unter Einwirkung von Wasser bei 120° beobachtet werden, wobei die Hälfte der Angelicasäure in Tiglinsäure übergeht. Die Tiglinsäure dagegen isomerisirt sich nicht unter diesen Bedingungen, daher Fittig den Process des Ueberganges der Angelicasäure in Tiglinsäure als einen einseitigen, nur in einer Richtung möglichen, ansieht.

Die Elaidinsäure offenbart aber die Fähigkeit, rückwärts in Oelsäure überzugehen.

### Ueberführung der Elaidin- in die Oelsäure.

M. C. und A. Saytzeff[1]) fanden, dass von Oel- und Erucasäure beim Erhitzen mit einer Lösung von schwefliger Säure und doppelschwefligsaurem Natrium auf 200° mehr als die Hälfte in Elaidin- und Brassidinsäure übergeht.

Dieses Verfahren wurde auch eingeschlagen beim Ueberführen der Elaidin- in die Oelsäure. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche unternommen.

Im ersten Falle wurden 54 Grm. aus Aether umkrystallisirter Elaidinsäure vom Erstarrungsp. 45° (bestimmt durch Eintauchen des Thermometers in die verflüssigte Säure) mit $1^1/_2$ Vol. einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von schwefliger Säure im Glasrohr 17 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach Beendigung dieser Procedur war im Glasrohr ein schwarzer, flockiger Niederschlag zu bemerken, die Wasserschicht war gelb, die Elaidinsäure braun geworden. Beim Oeffnen des Glasrohrs war kein Druck zu bemerken. Die Elaidinsäure wurde jetzt über Wasser ausgekocht und unter Erwärmen filtrirt, wonach 53 Grm. Substanz vom Erstarrungsp. 33,5° resultirten.

Nach Umkrystallisiren aus gleichen Theilen Alkohol wurden 18 Grm. krystallinischer Masse vom Erstarrungsp. 42° und 35 Grm. Rückstand vom Erstarrungsp. 24° erhalten. Um zu beweisen, dass sich wirklich Oelsäure bildet, wurde der ganze Rückstand vom Erstarrungsp. 24° durch Kaliumpermanganat

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 13.

oxydirt. Nach dem Zerlegen mittelst HCl resultirten 21 Grm. dickflüssiger Säuren, die aus Alkohol aber kein krystallinisches Produkt gaben.

In der Voraussetzung, dass das negative Resultat dieses Versuches der energischen Wirkung der beim anhaltenden Erhitzen auf hohe Temperaturgrade gebildeten Schwefelsäure zuzuschreiben ist, stellte ich einen zweiten Versuch an, jedoch unter gemilderten Umständen. Das Erhitzen dauerte diesesmal nur 7 Stunden, allerdings wieder bis auf 200°, und statt schwefliger Säure wurde Natriumbisulfit benutzt.

Zum Versuche wurden 65 Grm. Elaidinsäure vom Erstarrungsp. 45° verwendet. Nach dem Erhitzen, Auskochen über Wasser und Filtriren resultirten 64 Grm. Produkt vom Erstarrungsp. 37°. Diese Masse, aus gleichen Theilen Alkohol umkrystallisirt, ergab 33 Grm. Säure vom Erstarrungsp. 44° und 31 Grm. vom Erstarrungsp. 21°. Das letztere Quantum wurde durch Kaliumpermanganat oxydirt, und nach Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man 6 Grm. Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 122°—124°, Erstarrungsp. 115°—110°. Die rückständige Mutterlauge schied keine Krystalle mehr aus.

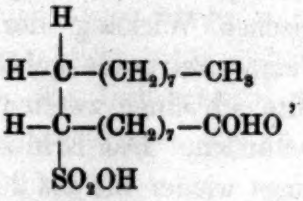
Für eine Analyse wurde die Dioxystearinsäure aus Aether umkrystallisirt und die Fraction vom Schmelzp. 130°—132°, Erstarrungsp. 123°—122° analysirt.

0,158 Grm. Substanz gaben 0,394 Grm. $CO_2$ und 0,1615 Grm. $H_2O$.

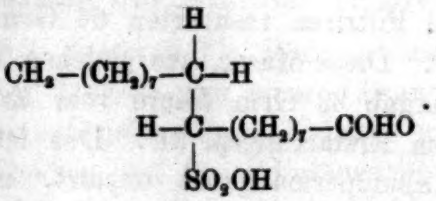
| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 68,13 | 68,36 % |
| H | 11,35 | 11,39 „. |

Die Resultate der Analyse, sowie die Schmelzpunkttemperatur, stellen es ausser Zweifel, dass hier eine Dioxystearinsäure vorliegt, die sich in Folge der Oxydation von Oelsäure gebildet hat, und es muss somit die Möglichkeit ihrer Darstellung auf solchem Wege als bewiesen betrachtet werden. Mündlicher Mittheilung des Prof. A. Saytzeff zufolge, erreicht die Quantität der Dioxystearinsäure, die bei Oxydation der Oelsäure durch $KMnO^4$ gewonnen wird, ungefähr die Hälfte der hierzu verwendeten Oelsäure. Bei meinem Versuche resultirten mindestens 12 Grm. Oelsäure, d. h. es war etwa der fünfte Theil der Elaidinsäure in Oelsäure übergegangen.

Der Uebergang von Elaidin- in Oelsäure kann vom Standpunkt der Stereoisomerie erklärt werden, wenn zugegeben wird, dass die sich als Zwischenprodukt bildende Sulfonsäure von der Structur



obgleich eine beständigere Form[1]), nicht in ihrer ganzen Menge als solche erhalten bleibt, sondern ein Theil von ihr in eine Säure von der Structur



übergeht.

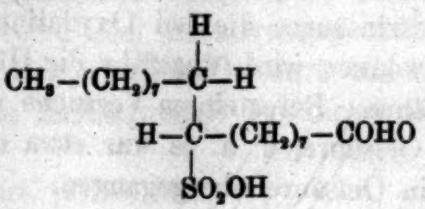
Das Zwischenprodukt, die Sulfonsäure, stellt also eine Mischung von 2 Stereoisomeren dar, aus welchen nach Entfernung der Elemente der schwefligen Säure ebensowohl Elaidin- wie Oelsäure hervorgehen kann.

---

Es wirft sich jetzt die Frage auf, wann die Umlagerung vor sich geht; geschieht diese im Moment der Addition von HClO, oder im Moment der Bildung der Dioxysäure, oder lagert sich schliesslich die gebildete Dioxysäure unter den vorhandenen Bedingungen normal um? Obgleich Letzteres schwer anzunehmen war, so wurde doch ein diesbezüglicher Versuch

---

[1]) In einer Säure derselben Structur geht, nach M. C. und A. Saytzeff, mehr als die Hälfte des Anfangsproduktes bei einer Addition schwefliger Säure zur Oelsäure über:



unternommen. Zu diesem Zwecke wurde eine Dioxystearinsäure gewählt, die durch Oxydation von Elaidinsäure gewonnen den Schmelzpunkt bei 90°—95° zeigte und zwar diese, um leichter die Anwesenheit einer in Folge von Umlagerung sich möglicherweiser aus Oelsäure bildenden Dioxystearinsäure zu constatiren, da diese, als viel schwerer löslich in Aether, sich leichter ausscheidet.

Die beim Versuche verwendete Säure blieb beim Behandeln mit KOH unverändert; der Schmelzpunkt des bei der Reaction und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gewonnenen Produktes blieb ebenso bei 93°—95°.

### Einwirkung von Silberoxyd auf Chloroxysäuren.

Um die Frage über Umlagerung, die in Folge der Einwirkung von KOH eintritt, zu lösen, wurde die Einwirkung von feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd auf Chloroxystearinsäure geprüft. Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

1 Theil Chloroxysäure wurde in einer Porcellanschale mit 3 Theilen Silberoxyd zerrieben und nachher bis zur Schmelztemperatur erwärmt. Hier begann die Reaction einzutreten und nahm von selbst ihren Fortgang. Nachdem die Einwirkung beendet, wurde die Mischung durch Kochen mit HCl zerlegt, und das Oel, das zusammen mit dem Silberchlorid abfiltrirt war, durch Alkohol extrahirt. Nach Neutralisation mittelst KOH bei Gegenwart von Phenolphtaleïn wurde der Alkohol abdestillirt und durch $H_2SO_4$ zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden noch schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt.

1. 7 Grm. Chloroxystearinsäure aus Oelsäure, nach oben geschilderter Art mit Silberoxyd behandelt, gaben etwa 1 Grm. Dioxysäure vom Schmelzp. 128°—129°, Erstarrungsp. 126°—125°, d. h. es resultirte ein normales Produkt. Ein weiteres krystallinisches Produkt konnte nicht ausgeschieden werden.

2. 10 Grm. Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure, nach derselben Art behandelt, ergaben 2 Grm. krystallinischen Produktes vom Schmelzp. 72°—74°, Erstarrungsp. 70°—68°. In der Voraussetzung, dass dieses eine Substanz anhydrischen Charakters sei, die sich bei der Reaction gebildet haben könnte,

verseifte ich sie zweimal unter Erwärmen mit starker Lösung von KOH. Nach der Zerlegung mittelst $H_2SO_4$ und Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol war jedoch kaum eine Aenderung des Schmelzpunktes zu constatiren, derselbe blieb bei 74°—77°, Erstarrungsp. 71°—68°.

Zwei Analysen dieser Substanz ergaben: C = 71,85 % und 71,61 %, H = 11,57 % und 11,48 %; ihre näheren Eigenschaften wurden nicht festgestellt.

In Anbetracht dieser wenig befriedigenden Resultate, wendete ich die Reaction von Silberoxyd auf Bromoxysäuren an.

Bromoxysäuren wurden nach derselben Methode, wie die Chloroxysäuren dargestellt. Zur Kalisalzlösung der Oel- und Elaidinsäure wurde 10% Aetznatron, dem vorher Brom bis zum Eintreten einer Färbung zugesetzt war, hinzugefügt. Weiter wurden die Reactionsprodukte ebenso bearbeitet, wie bei den Chloroxysäuren.

Die Analyse der Bromoxysäuren ergab:

1. 0,324 Grm. Bromoxystearinsäure aus Oelsäure gaben 0,149 Grm. AgBr.

2. 0,3085 Grm. Bromoxystearinsäure aus Elaidinsäure gaben 0,1615 Grm. AgBr.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{35}BrO_3$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| Br | 19,56 | 22,27 | 21,11 %. |

Die Reaction der Bromoxysäuren mit Silberoxyd wie auch die weitere Behandlung der gewonnenen Produkte war dieselbe, wie im ersten Falle; dabei stellte sich Folgendes heraus:

1. 10 Grm. Bromoxystearinsäure aus Oelsäure gaben 1,5 Grm. eines Produktes, das aus Alkohol und dann aus Aether umkrystallisirt in 4 Fractionen zerlegt wurde: 1. Schmelzp. 129°—130°, Erstarrungsp. 125°—126°; 2. Schmelzp. 125°—126°, Erstarrungsp. 124°—123°; 3. Schmelzp. 126°—128° (um 2° höher, als die zweite Fraction, weil auf dem Filter mit Aether ausgewaschen); 4. Schmelzp. 74°—75°, Erstarrungsp. 70°—67°. Die Fraction 4 zeigt dieselbe Schmelztemperatur, wie jenes Produkt, das bei Einwirkung von Silberoxyd auf Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure erhalten war; sie wurde mit

KOH behandelt, wobei sich ihre Schmelztemperatur nicht änderte, sondern bei 73°—75° verblieb. Erstarrungsp. 72°—71°.

2. 10 Grm. Bromoxystearinsäure aus Elaidinsäure gaben 1 Grm. Produkt, das, aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt, den Schmelzp. 125°—126°, Erstarrungsp. 118°—115° besass. Der Rückstand zeigte den Schmelzp. bei 63°—85°. Das zweite Krystallisationsprodukt aus Alkohol hatte den Schmelzp. 85°—105°, Erstarrungsp. 84°—72°; weitere krystallinische Produkte liessen sich nicht ausscheiden.

Die angeführten Versuche zeigen, dass in beiden Fällen dieselbe Dioxystearinsäure erhalten wird, nebenbei aber noch eine Substanz, die einer näheren Untersuchung bedarf. Da die Bromoxysäure aus der Oelsäure eine normale Dioxystearinsäure lieferte, was bei der aus Elaidinsäure nicht zu beobachten war, so konnte vorausgesetzt werden, dass das Produkt einer Addition von unterbromiger und unterchloriger Säure zur Elaidinsäure, als eine gegen so hohe Temperaturgrade weniger beständige Substanz, sich in eine Verbindung umlagert, die, der Oelsäure entsprechend, eine Dioxysäure liefern könnte; und wenn die Reaction unter gemilderten Umständen geführt würde, könnte die Bildung einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5° erwartet werden.

Da die vorhergehenden Versuche zeigten, dass die Reaction mit Silberoxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade Resultate gab, so wurde zum Zwecke der Substitution des Haloids in den Chloroxysäuren durch ein Hydroxyl ein anderer Weg eingeschlagen, nämlich weitere Behandlung der Essigsäureester.

## Darstellung und Untersuchung der Monoacetyl-Dioxystearinsäuren.

Da sich aus den vorläufigen Versuchen ergab, dass bei der Reaction zwischen essigsaurem Silber und Chloroxysäuren weder beim Erwärmen auf dem Wasserbade, noch bei Siedetemperatur der Essigsäure auf dem Oelbade Resultate erzielt werden konnten, so wurde die Reaction in zugeschmolzenen Glasröhren durch 12-stündiges Erhitzen auf 180° vorgenommen. Eine abgewogene Quantität Chloroxysäure wurde in einer Schale mit essigsaurem Silber, letzteres in geringerer Menge,

als der Theorie gemäss, verrieben. Die Mischung wurde daraufhin in ein Glasrohr geschüttet und das in der Schale rückständige Gemisch, nachdem die gleiche, der Oxysäure entsprechende Gewichtsmenge Eisessig zum Auswaschen desselben benutzt war, hinzugefügt. Nachdem die Mischung in der Glasröhre erhitzt war, wurde sie in eine Schale gegossen und mit Wasser gekocht. Das Oel, das mit dem AgCl zusammen durch Filtriren durch ein nasses Filter vom Wasser getrennt war, wurde durch Alkohol extrahirt. Der auf diesem Wege erhaltene Essigester wurde verseift; letzteres geschah nach verschiedenen Methoden.

Beim ersten Versuche mit einem Essigester, der aus 25 Grm. Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure gewonnen war, wurde das Verseifen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali unter 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen. Nachdem der Alkohol abgedampft, wurde nach Wasserzusatz der Rückstand durch Salzsäure zerlegt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol resultirten 5 Grm. Säure, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether in folgende Fractionen zerlegt werden konnte. 1. etwa 2,5 Grm. vom Schmelzp. 125°—126°, Erstarrungsp. 123°—120°; 2. Schmelzp. 96°—99°, Erstarrungsp. 96°—95°; 3. Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 96°—95° und schliesslich noch geringe Menge aus der Mutterlauge isolirter Substanz vom Schmelzp. 87°—88°, Erstarrungsp. 87°—86°. Fractionen 2 und 3 zusammen wogen gegen 2 Grm.

Die Analyse der 1. und 2. Fraction ergab:

1. 0,111 Grm. Subst. vom Schmelzp. 125°—126° gaben 0,278 Grm. $CO_2$ und 0,1154 Grm. $H_2O$.

2. 0,1525 Grm. Subst. vom Schmelzp. 96°—99° gaben 0,383 Grm. $CO_2$ und 0,1555 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | |
| C | 68,30 | 68,42 | 68,36 % |
| H | 11,55 | 11,98 | 11,39 „ . |

Bei diesem Versuche resultirten also Dioxystearinsäuren. Die Bildung einer Dioxysäure von hohem Schmelzpunkte konnte vielleicht durch den Umstand zu erklären sein, dass zum Verseifen ungereinigter Acetylester verwandt war, welcher mög-

licherweise unveränderte Chloroxystearinsäure enthielt. Um die Frage, auf Kosten welcher Substanz sich diese Dioxysäure bildet, zu lösen, wurde ein zweiter Versuch angestellt, bei dem die Verseifung des Esters mit $Ba(OH)_2$ ausgeführt wurde. Dieses Verfahren wurde aus dem Grunde eingeschlagen, weil nicht zu erwarten war, einen Monoacetylester in Krystallform zu gewinnen, da der Diacetylester der Dioxystearinsäure nach Spiridonoff[1]) eine syrupartige Flüssigkeit vorstellt. Ausserdem war durch vorläufige Versuche festgestellt, dass durch Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf Chloroxysäuren sich nicht Dioxysäuren bilden, sondern dass eine andere Substanz vom Schmelzpunkt 57°—60° entsteht, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird.

Beim zweiten Versuch wurden 15 Grm. Chloroxysäure verwendet. Der Monoacetylester wurde auf dieselbe Art dargestellt und aus dem Reactionsgemisch ebenso gewonnen, wie beim ersten Versuche. Nachdem der grösste Theil des Alkohols abgedampft war, wurden dem Rückstande 30 Grm. in möglichst geringer Wassermenge gelösten $Ba(OH)_2$ zugesetzt, und diese Mischung auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler zwei Tage lang erwärmt. Nachher wurde der Inhalt des Glaskolbens in eine Schale gegossen, nach Wasserzusatz, behufs Entfernung des Alkohols, ausgekocht und durch HCl zerlegt. Die Krystallisation aus Alkohol ergab 7 Grm. erster Fraction, die aus Aether umkrystallisirt, sich grösstentheils als eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 126°—127° erwies. Nur aus der ätherischen Mutterlauge wurde eine kleine Menge Säure vom Schmelzp. 91°—95° gewonnen. Diese letztere, in der Quantität von 1 Grm. aus der zweiten Fraction gewonnen, wies nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzp. 93°—95° auf. Also war bei diesem Versuch eine Säure von hohem Schmelzpunkt erzielt worden.

Ein gleicher Versuch wurde mit einer Chloroxystearinsäure aus Oelsäure vorgenommen. 15 Grm. dieser Säure wurden zur Gewinnung des Acetylesters verwendet. Nach Verseifen mit $Ba(OH)_2$ und Zerlegen mittelst HCl schieden sich aus Alkohol und Aether 2,5 Grm. eines Krystallisationspro-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 246.

duktes ab, das den Schmelzp. 128°—129°, Erstarrungsp. 122° bis 118°, besass. Ausserdem wurde eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz vom Schmelzp. 73°—76° gewonnen.

Die Analyse der Fraction vom Schmelzp. 128°—129° ergab:

0,1245 Grm. Substanz gaben 0,311 Grm. $CO_2$ und 0,1265 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 68,12 | 68,36 % |
| H | 11,15 | 11,39 „. |

## Einwirkung von Aetzbaryt auf Chloroxysäuren.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf Chloroxysäuren eine Substanz vom Schmelzp. 57°—60° erhalten. In der Voraussetzung, dass diese Substanz ein Zwischenprodukt vorstellt, unterwarf ich sie einer näheren Untersuchung.

Bei den meisten diesbezüglichen Versuchen wurde Chloroxysäure aus Elaidinsäure verwendet. Gewöhnlich wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Die Chloroxysäure wurde in dem fünffachen Vol. Alkohol gelöst, zur Lösung eine doppelte Quantität in möglichst geringer Menge Wasser gelösten Aetzbaryts zugesetzt, und das Ganze im Glaskolben mit Rückflusskühler zwei Tage lang im Wasserbade erwärmt. Nachdem der Alkohol nach Möglichkeit abdestillirt war, wurde das Baryumsalz zur Zerlegung in einer Schale mit einer grossen Wassermenge, welcher Salzsäure zugefügt war, gekocht. Eine vollkommene Zerlegung des Salzes war sehr schwer zu erreichen, Wasser und HCl mussten mehrmals gewechselt werden, um eine vollkommene Klärung der geschmolzenen Säure zu erzielen. Es musste beim Umkrystallisiren des gewonnenen Produkts Essigsäure zugesetzt werden, da trotz aller vorausgegangenen Reinigungsprocesse immer noch Spuren von Baryumsalzen vorhanden waren. Die weitere Reinigung der Substanz bestand im Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether. Mitunter, besonders wenn verhältnissmässig grössere Mengen von Chloroxysäuren verwendet waren, wurde die Bildung sehr geringer Mengen einer in Aether schwer löslichen Substanz beobachtet, deren Schmelzp. bei 128°—130° lag, welche ihren Eigenschaften nach eine Dioxystearinsäure ist, die sich durch langdauerndes Kochen in Folge von Hydratation

dieses neuen Körpers, zu welcher letzterer fähig ist, gebildet hatte (s. unten).

Die Substanz schmilzt bei 57°—60° und erstarrt bei 52° bis 50°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus letzterem in Warzen.

Ihre Analyse ergiebt:

1. 0,12 Grm. Subst. gaben 0,316 Grm. $CO_2$ und 0,1185 Grm. $H_2O$.
2. 0,1356 Grm. Subst. gaben 0,3559 Grm. $CO_2$ und 0,139 Grm. $H_2O$.
3. 0,1848 Grm. Subst. gaben 0,488 Grm. $CO_2$ und 0,1895 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | | Berechnet für $C_{18}H_{34}O$: |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | |
| C | 71,81 | 71,58 | 72,14 | 72,48 % |
| H | 10,87 | 11,38 | 11,41 | 11,41 „. |

Der verhältnissmässig niedrige Kohlenstoffgehalt lässt sich durch Beimischung von Spuren von Baryum oder von Dioxystearinsäure erklären. Das Molekulargewicht wurde durch Titriren, das Additionsvermögen nach der Methode von Hübl bestimmt.

Das Titriren wurde bei Gegenwart von Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung von KOH, deren Titer 0,006537 war, ausgeführt.

1. 0,3285 Grm. Subst. verbrauchten zur Sättigung 9,45 Ccm. KOH.
2. 0,2215 Grm. Subst. verbrauchten zur Sättigung 6,35 Ccm. KOH.

| Gefunden als Molekulargewicht: | | Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$: |
|---|---|---|
| 1 | 2 | |
| 297 | 298 | 298. |

Das zur Bestimmung des Additionsvermögens benutzte Quantum wurde in 25 Ccm. Chloroform gelöst.

1. Zu 0,232 Grm. Substanz wurden 15 Ccm. Hübl'scher Lösung mit dem Titer 0,0224345 Grm. hinzugefügt. Zum Rücktitriren wurden 24,75 Ccm. $NO_2S_2O_3$ verbraucht, dessen Titer 0,0135967 Grm. betrug.
2. Zu 0,187 Grm. Substanz wurden ebenso 10,02 Ccm. Hübl'scher Lösung zugesetzt und zum Rücktitriren 16,60 Ccm. einer ebensolchen Lösung von $Na_2S_2O_3$ gebraucht.

Hieraus ist ersichtlich, dass Jod nicht addirt worden war, dass also die Substanz eine gesättigte ist.

Um weiter über die Natur der Substanz klar zu werden, wurden ihre Beziehungen zu KOH und zu Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, untersucht.

1. Eine geringe Quantität Substanz vom Schmelzp. 57°—60° wurde in derselben Art, wie die Chloroxysäuren, mit KOH behandelt und bis auf 170° erhitzt. Nach der Zerlegung mittelst HCl und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether resultirte eine Substanz vom Schmelzp. 126°—130°, Erstarrungsp. 118°—117°. Beide, sowohl die alkoholische, wie die ätherische Mutterlauge wurden nochmals mit KOH behandelt und dabei noch ein Quantum an Substanz vom Schmelzp. 126°—130° gewonnen.

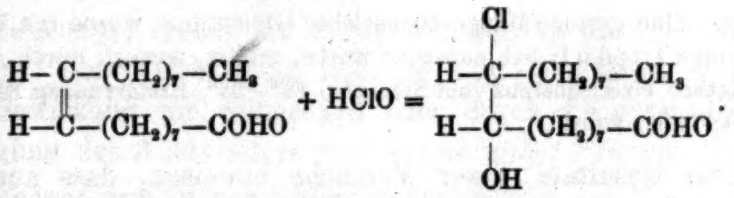
2. 4 Grm. Substanz vom Schmelzp. 57°—60° wurden in einer zugeschmolzenen Röhre mit 15 Ccm. Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt waren, 6 Stunden auf 150° erhitzt, danach aus Alkohol umkrystallisirt, und die Fractionen auf dem Filter mit Aether ausgewaschen. Es ergab sich: 1. Schmelzp. 128°—130°, Erstarrungsp. 124°—121°; 2. Schmelzp. 125°—127°, Erstarrungsp. 119°—118°. Die Fractionen hatten zusammen ein Gewicht von 1,5 Grm. Die Mutterlauge, die nicht weitere krystallinische Produkte lieferte, wurde mit KOH in einer Porcellanschale verseift. Nach Zerlegung mittelst HCl und Umkrystallisiren schieden sich noch 2 Grm. Substanz aus, welche nach Auswaschen auf dem Filter mit Aether den Schmelzp. 128°—131°, Erstarrungsp. 121°—117° zeigte.

Analyse der Fraction vom Schmelzp. 128°—130°:

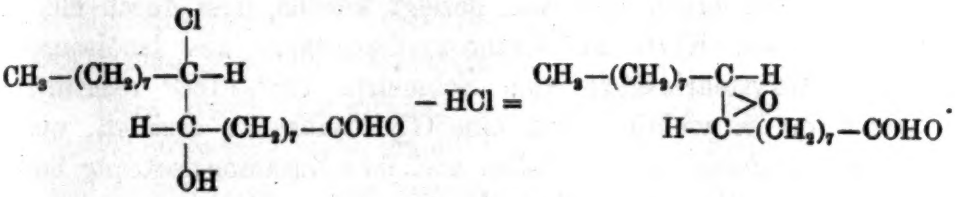
0,132 Grm. Substanz gaben 0,331 Grm. $CO_2$ und 0,1355 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$: |
|---|---|---|
| C | 68,25 | 68,36 % |
| H | 11,40 | 11,39 „ . |

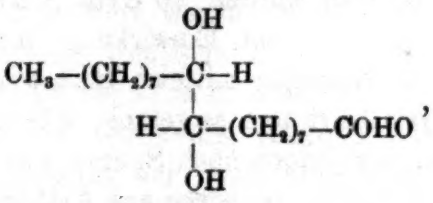
Auf Grund der Resultate der Analyse und der Eigenschaften der Substanz vom Schmelzp. 51°—60°, bei Wasseraufnahme Dioxystearinsäure zu liefern, muss angenommen werden, dass sie weiter nichts als eine Glycidsäure vorstellt, die sich aus der Chloroxysäure, unter Verlust von HCl unter dem Einfluss von $Ba(OH)_2$, bildet. Da sie jedoch bei Hydratation eine Dioxysäure liefert, die einer anderen Reihe, als die ungesättigte, aus der sie gewonnen wurde, angehört, so muss ihre Entstehung folgendermaassen erklärt werden:



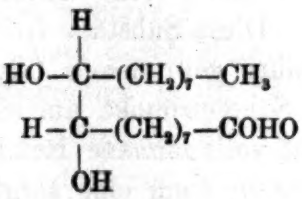
Chloroxystearinsäure giebt bei der Isomerisation und dem Verlust von HCl Glycidsäure:



Letztere giebt unter Wasseraufnahme:



welche in Folge der Drehung in



übergeht.

Es wurde versucht, auch aus Chloroxystearinsäure, die aus Oelsäure erhalten war, auf dieselbe Weise Glycidsäure darzustellen; da es jedoch nicht möglich war, das Product in Form von Krystallen zu erhalten, so mussten seine Beziehungen zu Aetzkali und zu Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, untersucht werden.

1. 12 Grm. Chloroxystearinsäure, aus Oelsäure, wurden der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ unterworfen; das nach der Zerlegung mittelst HCl in halbflüssiger Form gewonnene Produkt wurde mit KOH behandelt und schliesslich zweimal umkrystallisirt. Es resultirten 2 Grm. Dioxysäure die nach dem Umkrystallisiren aus Aether folgende Fractionen gab: 1. vom Schmelzp. 95°—97°, Erstarrungsp. 87°—84°; 2. Schmelzp. 95° bis 97°, Erstarrungsp. 87°—84° und Rückstand aus der Mutterlauge vom Schmelzpunkt 95°—98°, Erstarrungsp. 87°—85°.

2. Eine geringe Menge ebensolcher Glycidsäure wurde mit Wasser, dem einige Tropfen $H_2SO_4$ zugesetzt waren, erhitzt, wonach durch Alkohol und Aether eine Substanz vom Schmelzp. 92°—93°, Erstarrungsp. 82°—81°, ausgeschieden wurde.

Die Resultate dieser Versuche beweisen, dass auch aus der Oelsäure eine Glycidsäure erhalten werden kann, die bei Wasseraufnahme Dioxystearinsäure liefert.

Im Vorhergehenden war gezeigt worden, dass durch Einwirkung von KOH auf Chloroxystearinsäure aus Isoölsäure eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 128°—130° resultirt. Jetzt war es wichtig, auch eine Glycidsäure zu erzielen, um sie mit anderen zu vergleichen und ihre Zusammensetzung bei der Hydratation zu studiren.

Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. Chloroxystearinsäure aus Isoölsäure der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ ausgesetzt; nach dem Zerlegen mittelst HCl wurde das Produkt mehrmals umkrystallisirt und es gelang, 2 Grm. einer Substanz auszuscheiden, in der jedoch noch Spuren von Chlor vorhanden waren. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether resultirte 1 Grm. Substanz ohne Chlorgehalt, vom Schmelzp. 55°—57°, Erstarrungsp. 49°—47°. Diese Substanz ist also als identisch mit der aus der Elaidinsäure gewonnenen Glycidsäure zu betrachten; dass jedoch ihr Schmelzpunkt um ein Geringes niedriger ist, kann durch nicht vollkommene Reinheit des verwendeten Materials erklärt werden; denn eine sorgfältige Reinigung war in Folge Mangels an demselben unterblieben. Die gewonnene Glycidsäure ergab beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser ebenso eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 128°—129°, Erstarrungsp. 123°—121°.

Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass auch bei der Bildung von Glycidsäure in Folge der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ eine Umlagerung vor sich geht, die bis jetzt unerklärlich ist.

---

Wenn man die Resultate der Versuche zusammenfasst, so ergiebt sich, dass sich die Chloroxystearinsäure aus Oelsäure nur unter dem Einflusse von Alkalien isomerisirt. Die Umwandlung in die Dioxysäure geht entweder unmittelbar bei der Einwirkung von KOH vor sich, oder mittelbar bei der

von Aetzbaryt, wobei ein Zwischenprodukt, die Glycidsäure, auftritt. Beim Uebergang aber in die Dioxysäure in Folge der Einwirkung von Silberoxyd oder durch die entsprechende Zerlegung des Acetylesters wird ein normales Produkt erzielt.[1])

Anders verhält sich Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure. Sie isomerisirt sich allerdings vollständig bei der Einwirkung von Alkalien; wenn aber Dioxystearinsäure aus jener vorher in Monoacetylester übergeführten Säure dargestellt wird, so erhält man zwei Dioxystearinsäuren.

Dass durch Einwirkung von Silberoxyd eine normale Dioxystearinsäure nicht erzielt werden konnte, findet entweder darin seinen Grund, dass eine Isomerisation vor sich ging (beim Versuch mit Bromoxystearinsäure), da die Reaction bei sehr hoher Temperatur geführt wurde, oder darin, dass eine normale Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5° nicht ausgeschieden wurde. Letzteres ist um so mehr anzunehmen, als der Schmelzpunkt der zweiten Fraction aus Alkohol, 85°—103°, auf die Möglichkeit der Bildung der fraglichen Säure hinweist.

Aus Obigem ist zu ersehen, dass eine Chloroxystearinsäure aus Elaidinsäure weniger beständig ist, als eine solche aus Oelsäure, da sie schon durch Einwirkung auch verhältnissmässig schwacher Reagentien in ihr Stereoisomeres übergeht.

Die Umwandlungsfähigkeit der Additionsprodukte der unterchlorigen Säure verhält sich entgegengesetzt zu derjenigen der freien Säuren. Die Elaidinsäure ist beständiger als die Oelsäure, was aus dem Verhalten der schwefligen Säure gegenüber ersichtlich wird: bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Oelsäure wird mehr Elaidinsäure erzielt, als bei der umgekehrten Reaction — Oelsäure.

Es könnte hier am Platze sein, auf meine Versuche, die Einwirkung von KOH auf Dichloride der Oel- und Elaidinsäure betreffend, hinzuweisen. Diese Versuche waren vor dem

---

[1]) Walden (Ber. 30, 3146) beobachtete einen Unterschied bei der Einwirkung des Silberoxyds und bei der des Aetzkalis und Aetzbaryts. Bei Einwirkung des ersteren auf l-Brombernsteinsäure erhielt er l-Aepfelsäure, aus d-Brombernsteinsäure d-Aepfelsäure, während er bei der Einwirkung von KOH und $Ba(OH_2)$ aus l-Brombernsteinsäure d-Aepfelsäure, aus d-Brombernsteinsäure l-Aepfelsäure erhielt.

Erscheinen der Arbeit von Fileti und Baldracco[1]) unternommen worden, daher die Chloride noch nach der Methode von Piotrowsky[2]) bereitet wurden, nämlich durch Sättigen der Chloroformlösung der Säuren mit Chlor bei Eiswasserkühlung. Diese Methode der Darstellung erweist sich aber nach Beobachtungen von Fileti und Baldracco als ungenügend, da hierbei beträchtliche Bildung von HCl erfolgt. Das Dichlorid der Elaidinsäure, aus Alkohol umkrystallisirt, enthielt nur 17,36% Chlor, wogegen die Formel $C_{18}H_{34}Cl_2O_2$ 20,11% Chlor verlangt. Beim Umkrystallisiren des Dichlorids der Oelsäure (aus Mandelöl gewonnen) resultirte ausserdem in geringer Menge eine Substanz vom Schmelzp. 111°—113°, welche wahrscheinlich nicht ganz reine Tetrachlorstearinsäure vorstellte, für die Fileti den Schmelzpunkt 124,5°—126° angiebt.

Bei der Einwirkung von KOH auf Dichloride wurde die Bildung von Dioxystearinsäuren beobachtet, wobei anormale Säuren resultirten, deren Menge sehr gering war. Aus dem Dichlorid der Elaidinsäure wurde sehr wenig Substanz erhalten vom Schmelzp. 128°—129°, Erstarrungsp. 121°—118°, aus dem Dichlorid der Oelsäure eine Substanz vom Schmelzp. 93°—94°, Erstarrungsp. 82°—80°.

---

## 76. Ueber Chlorstearinsäure;

von

**Alexius Albitzky.**

Piotrowsky[3]) stellte Chlorstearinsäure in der Weise dar, dass er Oel- und Elaidinsäure in der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig löste und diese Lösungen bei 0° durch trockenen HCl sättigte. Diese Mischungen wurden 4 Tage lang sich selbst überlassen und darauf durch Wasser zerlegt. Die hierbei

---

[1]) Chem. Zeitg. 1896, 239.

[2]) Ber. 23, 2531.

[3]) Ber. 23, 2532.

erhaltenen Chlorstearinsäuren waren, wie auch zu erwarten war, identisch und zeigten den Schmelzpunkt von 38°.

Ich begann meine Versuche zuerst mit der Elaidinsäure und hielt mich Anfangs streng an die Angaben Piotrowsky's, es zeigte sich jedoch sofort, dass dieselben nicht richtig waren, denn, wenn Elaidinsäure (45°) in vierfacher Gewichtsmenge Eisessig gelöst wird, so beginnt schon beim Abkühlen bis zu gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Ausscheidung von Elaidinsäure, beim Eintauchen in Eiswasser aber erstarrt fast die ganze Masse im Kolben. Ungeachtet der erwähnten Umstände folgte ich doch Anfangs jener Methode.

Im ersten Versuche liess ich im Laufe von 4 Tagen jeden Tag 2 Stunden HCl durch die Lösung strömen (zur Reaction waren 20 Grm. Elaidinsäure genommen), wobei zu bemerken ist, dass der Kolben vor dem Anfang des Durchströmens ein wenig bis zum Schmelzen der krystallinischen Elaidinsäure erwärmt wurde. Am fünften Tage, nachdem der flüssige Theil abfiltrirt war, wurde die Masse durch Wasser zerlegt, aus Alkohol umkrystallisirt und der Chlorgehalt bestimmt.

0,362 Grm. Substanz gaben 0,0255 AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{35}ClO_2$: |
|---|---|---|
| Cl | 1,74 | 11,15 %. |

Da die Analyse zeigte, dass Chlorstearinsäure unter solchen Bedingungen nicht gebildet wird, so war ich gezwungen, die Darstellungsmethode zu ändern. Eine Lösung von Elaidinsäure in Eisessig wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit HCl gesättigt, und diese Mischung im Glasrohre auf 150° erhitzt. Nach dem Zerlegen des Reactionsproduktes durch Wasser wurde eine ölige Masse abgeschieden, die bei Temperaturerniedrigung erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol resultirte Chlorstearinsäure vom Schmelzp. 38°—41° in warzenförmigen Massen.

0,411 Grm. Substanz gaben 0,181 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{35}ClO_2$: |
|---|---|---|
| Cl | 10,89 | 11,15 %. |

Besonders charakteristisch für Chlorstearinsäure ist die Aenderung ihres Schmelzpunktes. Eine Säure, aus Alkohol krystallisirt und durch Auspressen getrocknet, schmilzt bei

38°—41° (Bestimmung im Capillarröhrchen) und erstarrt bei 13°—12°; wenn sie aber von Neuem erwärmt wird, schmilzt sie schon bei 20°—22°. Dieselbe Erscheinung kann beobachtet werden, wenn die Chlorstearinsäure in einer Schale geschmolzen und wieder zum Erstarren gebracht wird, sie schmilzt in einem solchen Falle ebenso bei 20°—22°. Wenn aber die Säure in geschmolzenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator belassen wird, so beginnt sie allmählich zu krystallisiren und erstarrt ganz, dabei geht sie, obgleich nicht alles, in eine Modification über, deren Schmelzpunkt ein hoher ist. Es ist nur nöthig, jetzt die Masse mit einem Platinspatel, der wenig in der Hand erwärmt war, zu berühren, und sie schmilzt sofort an der Berührungsstelle, obgleich die Hauptmasse in die schwer schmelzende Modification übergegangen war. In einem Falle bewahrte eine derartig anfangs geschmolzene, später krystallinische Masse Chlorstearinsäure noch nach Verlauf von 5 Monaten die Fähigkeit, an der Berührungsstelle zu schmelzen. Sobald aber Chlorstearinsäure aus dem flüssigen Zustande sofort durch Temperaturerniedrigung in festen Zustand versetzt wird, verliert sie schon am dritten Tage die Fähigkeit, am Berührungspunkte zu schmelzen und geht ganz in die schwer schmelzende Modification über. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht sie ebenso ganz in diese schwer schmelzende Modification über.

Auf oben beschriebenem Wege wurde auch Chlorstearinsäure aus Oelsäure dargestellt, nur ist sie schwerer in krystallinischem Zustande zu erhalten. Die Chlorstearinsäure aus Oelsäure hat ebenso den Schmelzpunkt von 38°—41°, Erstarrungsp. 12°, und besitzt auch die Fähigkeit, den Schmelzpunkt zu ändern; denn zum zweiten Male schmilzt sie bei 20°—22°.

0,229 Grm. Substanz gaben 0,095 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{35}ClO_2$: |
|---|---|---|
| Cl | 10,26 | 11,15 %. |

Die Chlorstearinsäure musste aus dem Grunde dargestellt werden, da es von Interesse war zu untersuchen, wie ein Ueberschuss von KOH bei Gegenwart von geringer Quantität Wasser auf sie wirken würde; wird hierbei eine Isoölsäure resultiren,

ähnlich wie aus Jodstearinsäure,[1]) oder giebt sie eine Oxystearinsäure, ähnlich wie nach Hell und Sadorusky,[2]) die α-Bromstearinsäure? Ein Versuch zu diesem Zwecke ergab als Resultat letzteres: es bildete sich Oxystearinsäure. Der Versuch wurde in der Art geführt, dass eine gewisse Quantität Chlorstearinsäure der Einwirkung einer gleichen Gewichtsmenge wässriger KOH-Lösung in einer Schale ausgesetzt wurde, worauf-hin die Mischung, unter beständigem Umrühren, so weit erwärmt wurde, dass sie beim Abkühlen in eine Glasröhre geschüttet werden konnte, in welcher sie 6—7 Stunden lang auf 170° erhitzt wurde. Das Reactionsprodukt wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und, nachdem die Mischung abgekühlt war, die erstarrte Säure aus Alkohol und Aether krystallisirt.

Die gewonnenen Oxysäuren waren identisch. Oxystearinsäure aus Oelsäure hatte den Schmelzp. von 82°—85°, Erstarrungsp. 71°—69°, und Oxystearinsäure aus Elaidinsäure den Schmelzp. 83°—87°, Erstarrungsp. 73°—66°. Nach M. C. und A. Saytzeff[3]) hat die Oxystearinsäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure gewonnen wird, den Schmelzp. von 83°—85°, Erstarrungsp. 68°—65°. Auf ähnlichem Wege stellten Schtscherbakow und A. Saytzeff[4]) auch aus Elaidinsäure eine Oxystearinsäure dar, deren Schmelzpunkt von 82° bis 85°, Erstarrungsp. 66°—62° war. Die Analyse der gewonnenen Oxystearinsäuren ergab Folgendes:

1. 0,1435 Grm. Oxystearinsäure aus Oelsäure gaben 0,379 Grm. $CO_2$ und 0,157 Grm. $H_2O$.

2. 0,1270 Grm. Oxystearinsäure aus Oelsäure gaben 0,3355 Grm. $CO_2$ und 0,1385 Grm. $H_2O$.

3. 0,145 Grm. Oxystearinsäure aus Elaidinsäure gaben 0,381 Grm. $CO_2$ und 0,159 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$: |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | |
| C | 72,03 | 72,04 | 71,66 | 72,0 % |
| H | 12,15 | 12,11 | 12,18 | 12,0 „. |

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 385.
[2]) Ber. 24, 2390.
[3]) Dies. Journ. [2] 35, 376.
[4]) Dies. Journ. [2] 57, 31.

Es wurden auch die Beziehungen der Chlorstearinsäure zu einer alkoholischen Lösung von KOH beim Erwärmen auf dem Wasserbade untersucht. Hier konnte aber die Bildung einer Oxystearinsäure nicht erzielt werden. Ob hierbei ein Abspalten von HCl und Bildung von Isoölsäure eintritt, oder ob die Chlorstearinsäure unter diesen Bedingungen keine Reaction eingeht, dieses konnte endgültig nicht entschieden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich letzteres anzunehmen, da bei einem diesbezüglichen Versuche, als nach dem Erwärmen mit alkoholischer KOH-Lösung keine Oxystearinsäure abzuscheiden gelang, und der Rückstand nach gewöhnlicher Art mit Aetzkali behandelt wurde, sich aus den Reactionsprodukten eine Substanz vom Schmelzp. 80°—81° ausschied.

---

## 77. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren;

von

**Alexius Albitzky.**

Für die Mehrzahl der höheren Fettsäuren sind deren Anhydride nicht bekannt. Die Darstellung dieser Anhydride, wo sie bekannt, nach gewöhnlicher Methode durch $PCl_3$ und $POCl_3$ hat den Nachtheil, dass bei ungesättigten Säuren Produkte der Addition von HCl erhalten werden können.

Einfacher und leichter sind Anhydride durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren darzustellen. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2R - COHO + (CH_3CO)_2O = (RCO)_2O - 2CH_3COHO$$

Auf diesem Wege wurden mehrere Anhydride dargestellt.

Palmitinsäureanhydrid. Zu seiner Darstellung wurde Palmitinsäure (vom Schmelzp. 60°—64°) mit einer gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nachdem die Reaction beendet, wurde der Inhalt der Glasröhre in eine Schale gegossen, und der Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ab-

gedampft. Um das Anhydrid, das sich gebildet hat, von der unveränderten Palmitinsäure zu trennen, wurde die Eigenschaft des Anhydrids, sich in Aether bedeutend schwerer zu lösen, benutzt. Der Rückstand wurde nach dem Abdampfen zum feinsten Pulver verrieben und danach mit absolutem Aether behandelt. Der Schmelzpunkt des nicht löslichen Theils war 55°—56°, Erstarrungsp. 56°.

1. 0,121 Grm. Subst. gaben 0,3435 Grm. $OO_2$ und 0,134 Grm. $H_2O$.
2. 0,1535 Grm. Subst. gaben 0,436 Grm. $CO_2$ und 0,173 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $(C_{16}H_{31}O)_2O$ u. $C_{16}H_{32}O_2$: | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | | |
| C | 77,42 | 77,46 | 77,64 | 75,00 % |
| H | 12,30 | 12,52 | 12,60 | 12,50 „. |

Villier[1]) giebt den Schmelzpunkt für das Palmitinsäureanhydrid zu 64° an. Er stellte dasselbe durch Einwirkung von Palmitylchlorid auf das Natriumsalz der Palmitinsäure dar.

Stearinsäureanhydrid. Dieses wurde auf demselben Wege erhalten. Sein Schmelzpunkt ist 71°—77°, Erstarrungsp. 68°. Resultate der Verbrennung:

0,1425 Grm. Subst. gaben 0,4095 Grm. $CO_2$ und 0,1635 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $(C_{18}H_{35}O)_2O$ u. | $C_{18}H_{36}O_2$: |
|---|---|---|---|
| C | 78,87 | 75,54 | 67,05 % |
| H | 12,75 | 12,72 | 12,67 „. |

Von ungesättigten Säuren wurden die Anhydride der Oel- und Erucasäure dargestellt.

Oelsäureanhydrid wurde ebenso durch Erwärmen der Oelsäure mit einer gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Nach Abdampfen des Ueberschusses von Essigsäureanhydrid wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wobei das Anhydrid auf dem Boden des Gefässes sich als eine in Alkohol unlösliche ölige Masse ausschied. Der weitere Reinigungsprocess des gewonnenen Anhydrids bestand darin, dass es mehrmals aus absolutem Aether bei starker Kälte umkrystallisirt wurde. Völlige Reinheit des Produktes konnte trotzdem nicht erzielt werden, was aus der Analyse hervorgeht.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether wurde ein Anhydrid in Form von Täfelchen gewonnen, das den Schmelzpunkt von 22°—24°, Erstarrungsp. 17°—15,5° zeigte.

[1]) Ber. 9, 1932.

Analyse:

1. 0,1485 Grm. Subst. gaben 0,4245 Grm. $CO_2$ und 0,161 Grm. $H_2O$.

Diese Fraction ergab nach mehrmaligem Umkrystallisiren:

2. 0,1815 Grm. Subst. gaben 0,5165 Grm. $CO_2$ und 0,195 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $(C_{18}H_{33}O)_2O$ u. $C_{18}H_{34}O_2$: | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | | |
| C | 77,97 | 78,15 | 79,12 | 76,59 % |
| H | 12,04 | 11,93 | 12,08 | 12,05 „ . |

Die bei der Analyse gewonnenen Resultate entsprechen mehr der Zusammensetzung eines Anhydrids, als der einer Säure.

Erucasäureanhydrid wurde ebenso dargestellt; der Rückstand wurde aus Aether umkrystallisirt, in welchem es schwerer löslich ist, als die Erucasäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte das Erucasäureanhydrid den Schmelzpunkt von 47°—50°, Erstarrungsp. 48,5°.

0,2970 Grm. Substanz gaben 0,7835 Grm. $CO_2$ und 0,3 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $(C_{22}H_{41}O)_2O$ u. $C_{22}H_{42}O_2$: | |
|---|---|---|---|
| C | 80,03 | 80,24 | 78,11 % |
| H | 12,48 | 12,46 | 12,43 „ . |

Erucasäureanhydrid wurde von Reimer und Will[1]) durch Einwirkung von $PCl_3$ auf Erucasäure dargestellt, und diese erhielten das Anhydrid in Form einer öligen Flüssigkeit, die in Alkohol schwer löslich war und in einer Kältemischung erstarrte.

Aus Obigem ist zu ersehen, dass die Reaction von Essigsäureanhydrid zur Darstellung der Anhydride höherer Fettsäuren benutzt werden kann.

Die nähere Untersuchung dieser Reaction hat auch eine praktische Bedeutung, da Benedict und Ulzer[2]) zur Bestimmung der Alkoholhydroxyle in den Oxysäuren folgendes Verfahren vorgeschlagen haben.

Die zu untersuchende Substanz wird mit Essigsäureanhydrid erwärmt, mit Wasser ausgewaschen und darauf in einem Theile der Masse durch Titriren der Gehalt an Aetzkali, das zum Neutralisiren der Säure nothwendig ist, bestimmt, wobei die sogenannte „Säurezahl“ erhalten wird. Der übrige Theil der

[1]) Ber. 19, 3320.

[2]) Sitzungsber. Wien. Ak. 95, 2. Abth. S. 110.

Masse wird unter Erwärmen verseift und sein Gehalt an Aetzkali, das zum Verseifen und Neutralisiren nöthig ist, festgestellt. Aus der Differenz beider Werthe wird die sogenannte „Acetylzahl" berechnet, deren Grösse die Anzahl der Alkoholhydroxyle ausdrückt.

In Anbetracht der Fähigkeit der Fettsäuren, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Anhydride zu geben, die sich auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade bilden, kann obige Methode nicht als eine zufriedenstellende erachtet werden, weil in Folge der Bildung dieser Anhydride die Säurezahl kleiner sein wird, als in Wirklichkeit und demgemäss die Acetylzahl grösser, was in der Praxis auch beobachtet wurde. Auf diesen Umstand hat schon Lewkowitsch[1]) hingewiesen, wobei er vorschlägt, zur Bestimmung der Hydroxylgruppen die Essigsäure, die sich beim Verseifen des acetylirten Produktes ausgeschieden hat, abzuscheiden und nach dem Abdestilliren ihre Menge durch Titriren zu bestimmen.

---

## 78. Ueber Elaidinsäureanhydrid;

von

**Michael Emaljanoff** und **Alexius Albitzky**.

Das Elaidinsäureanhydrid wurde nach der von dem einen von uns vorgeschlagenen Methode dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Elaidinsäure vom Erstarrungsp. 45° mit einer gleichen Quantität Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohre 6—7 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Hierauf wurde der Inhalt des Rohres in eine Schale gegossen, das überschüssige Essigsäureanhydrid abgedampft, und das gewonnene Elaidinsäureanhydrid durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether gereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren resultirte schliesslich ein Elaidinsäureanhydrid vom Schmelzp. 49°—51,5°, Erstarrungsp. 46°—44°.

Die Analyse desselben ergiebt:

---

[1]) Benedikt, Analyse der Fette, 3. Aufl. S. 148.

1. 0,1286 Grm. Subst. gaben 0,3734 Grm. $CO_2$ u. 0,1452 Grm. $H_2O$.
2. 0,1362 Grm. Subst. gaben 0,3959 Grm. $CO_2$ u. 0,1486 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet für $(C_{18}H_{33}O)_2O$ u. $C_{18}H_{34}O_2$: | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | | |
| C | 79,18 | 79,27 | 79,12 | 76,59 % |
| H | 12,59 | 12,12 | 12,08 | 12,05 „. |

Es wurde von uns auch das Amid der Elaidinsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine ätherische Lösung von Elaidinsäureanhydrid mit Ammoniak gesättigt, wobei das sich bildende Amid aus der Lösung sich als Niederschlag auf den Boden des Gefässes absetzte. Das aus absolutem Aether umkrystallisirte Reactionsprodukt zeigte den Schmelzpunkt von 76,5°—78°, Erstarrungsp. 73°. Da aber das Elaidinsäureamid, das früher durch Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Elaidin erhalten war, den Schmelzp. 92°—94°, Erstarrungsp. 91° besitzt[1]), so tauchten Zweifel auf, ob das hier gewonnene Amid nicht etwa das Ammoniumsalz der Elaidinsäure enthalte und sich folgendermassen gebildet haben könnte:

$$(C_{18}H_{33}O)_2O + 2NH_3 = C_{18}H_{33}ONH_2 + C_{18}H_{33}NH_4O_2.$$

Um dieses zu erfahren, wurde die ätherische Lösung des Amids mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, wonach das Amid, nach Umkrystallisiren aus Aether, schon bei 89°—91° schmolz und bei 87,5°—87° erstarrte. Um das Ammoniumsalz vollständig zu entfernen, wurde das Amid mit Wasser und HCl gekocht, wobei das erstere, d. h. das Amid fast nicht schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren schmolz das gewonnene Produkt bei 93°—94° und erstarrte bei 89,5°.

Die Analyse des Amids ergab:

0,1553 Grm. Subst. gaben 0,4372 Grm. $CO_2$ und 0,1698 Grm. $H_2O$.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Will-Varrentrapp bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 0,2908 Grm. Substanz verwendet, wobei nach dem Erhitzen mit Natronkalk und dem Zerlegen des Platinsalmiaks 0,1029 Pt abgeschieden wurde.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{33}ONH_2$: |
|---|---|---|
| C | 76,78 | 76,86 % |
| H | 12,25 | 12,45 „ |
| N | 5,099 | 4,98 „. |

[1]) Jahresbericht 1855, S. 532.

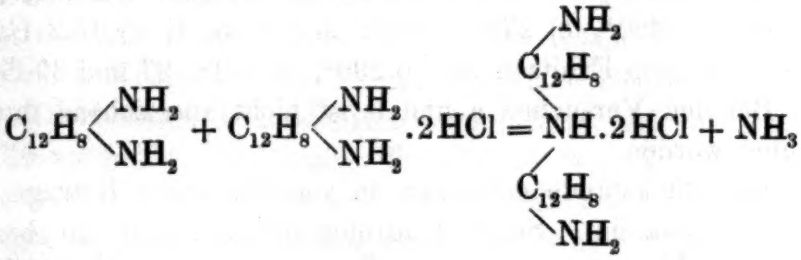
# Kurze Mittheilungen;

von

V. Merz und H. Strasser.

## a) Diamidirtes Dixenylamin.

Diese Imidodiamidobase scheint (wie das Dixenylamin selbst) noch unbekannt zu sein. Sie entsteht übrigens unschwer, neben Ammoniak, beim Erhitzen von Benzidin (Xenylendiamin oder amidirtes Xenylamin) mit seinem Chlorhydrat, geht aber auch unschwer, offenbar unter abermaligem Austritt von Ammoniak, in neue, voraussichtlich höher molekulare Stoffe über:



u. s. w.

Das Chlorhydrat des Benzidins löst sich in der eingeschmolzenen, auch stark überschüssigen freien Base nicht oder nur wenig auf. Daher ist für seine bleibende feine Vertheilung zu sorgen. Die Schmelze wurde anfangs in einem Glaskolben mittelst eines passend geformten starken Eisendrahtes umgerührt. Doch reichte die Wirkung nicht aus, und es erwies sich als zweckentsprechend, die in einem Becherglas erhitzten Stoffe mittelst eines maschinell rasch kreisenden Rührers durcheinander zu mischen. Der Stiel des Rührers führte durch einen auf das Becherglas gelegten (tubulirten) Metalldeckel. In die Operationsgefässe ist ununterbrochen Kohlendioxyd zu leiten, da nicht abgehaltene Luft stark oxydirend wirkt. — Gegen 200° wurde Ammoniak eben bemerkbar; um 50° höher entstand es noch spärlich, viel reichlicher bei 270°—300° und in grosser Menge bei 330°—340°. Auch nach mehreren Stunden hielt die Ammoniakentwicklung noch stark an. Sie entspringt eben, was hier in Betracht kommt, nicht einem einzigen, son-

dern mehreren aufeinander folgenden Processen. — Die anfangs grünliche bis grünlichgraue, später dunkler und eventuell (namentlich beim stärkeren Erhitzen) fast schwarz gewordene Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Diese ist fein gepulvert, gesiebt, dann vom unveränderten Benzidin durch wiederholtes Auskochen mit vielem Wasser, zwischen hinein unter Zugabe von etwas Soda (behufs Zersetzung von etwa rückständiger Salzsäureverbindung), möglichst befreit worden, bis eben die Alkalibichromatreaction auf besagte Base (blauflockige Fällung) gänzlich versagte. — Der Extractionsrückstand bildete ein — abhängig von der Temperatur und Zeitdauer beim vorangegangenen Erhitzen — lichtgraues bis grauschwarzes Pulver.

Seine Menge betrug auf je 80 Grm. Benzidin und 10 Grm. Benzidindichlorhydrat bei 8stündigem Erhitzen auf ungefähr a) 250°, b) 280°, c) 275°—280°: a) 0,9, b) 7, c) 15,2 Grm., bei 5stündigem Erhitzen auf d) 290°, e) 300°: 27 und 39 Grm.

Bei den Versuchen a und b ist nicht ausreichend durchgerührt worden.

Die Rückstände enthielten in verschiedenem Betrage Diamidodixenylamin. Seine Isolirung gelang noch am besten durch Destillation unter einem Druck von ca. 3 Mm. Doch machte namentlich die erste Destillation, wegen des anhaltenden starken Schäumens und der leicht eintretenden Druckerhöhung, nicht wenige Umstände und war schwer zu leiten. Noch unter 300° destillirten sehr geringe Mengen einer schwach gefärbten, krystallinischen und relativ leicht schmelzbaren Verbindung (offenbar unextrahirtes Benzidin); die grosse Hauptfraction siedete von 370°—390° als ein überwiegend rother, krystallinisch erstarrender Körper, später und bis 420° folgten mehr rothbraune Theile in unerheblichem Betrag. Immer hinterblieben grosse Mengen eines dunklen, nicht flüchtigen Stoffs (Condensationsderivate des Diamidodixenylamins).

Die Ausbeute an Destillat betrug sub b) 65%, (sub c verunglückte das Destillat, doch wird das Ergebniss kein erheblich anderes gewesen sein), d) 46%, e) 32,4% der ganzen angewandten Masse.

Soweit die wenigen Versuche ersehen lassen, condensirt sich das Benzidin von etwa 250° an, für steigende Temperaturen

rasch zunehmend, wogegen aber die Menge des Diamidodixenylamins im Verhältniss zu den anderen Condensationsstoffen immer mehr zurückgeht.

Behufs weiterer Reinigung wurde das destillirte Diamidodixenylamin als fein gesiebtes Pulver mit Aether extrahirt, dieser abdestillirt, wobei sehr geringe Mengen krystallinischen Stoffs, fast ausschliesslich Benzidin, zurückblieben. Die extrahirte Masse ist unter möglichst niedrigem Druck (soweit eben die disponibeln Evacuatoren wirksam waren) verflüchtigt worden. Sie destillirte bei ca. 2,5 Mm. Druck nahezu vollständig bis 395° und zwar ganz überwiegend von 370°—380° — übrigens ohne dass wieder etwas Benzidin viel früher übergegangen wäre. Das rasch erstarrte Destillat bildete eine hellrothe bis hellrothbräunliche, auf Bruchflächen strahligkrystallinische Masse von übrigens ausgesprochen blätterigem Gefüge. Ihr Pulver verlor an Aether kaum Spuren eines röthlichen Körpers. Der lichtgraugelbliche Rückstand, bezw. angenähert reines Diamidodixenylamin, löste sich in heissem Anilin ausgiebig, in Benzol, Toluol und Weingeist bei Siedhitze wenig, in der Kälte sehr wenig. Er wurde mit grossen Mengen Benzol anhaltend gekocht und ging so, unter gelblicher Färbung, schliesslich beinahe rückstandlos in Lösung. Diese schied beim Erkalten feine, weisse Blättchen aus, welche zuletzt, trotz der grossen Verdünnung, doch die ganze Flüssigkeit erfüllten. Sie nahmen selbst beim raschen Abfiltriren und Trocknen einen schwachen bräunlichen Stich an. Nicht anders verhielt sich weiter umkrystallisirtes Präparat. Die stark eingeengten Mutterlaugen lieferten nur sehr geringe Mengen des gleichen krystallinischen Stoffs.

Das Diamidodixenylamin schwärzt sich beim stärkern Erhitzen an der Luft gänzlich. Sein Schmelzpunkt ist daher in einem zugeschmolzenen Röhrchen ermittelt und zwar zu 220° bis 221° befunden worden.

Elementaranalyse (mit unter Luftausschluss eingeschmolzener Base):

| | Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 82,05 | 81,84 % |
| H | 5,98 | 6,38 „ |
| N | 11,97 | 11,92 „. |

Die Salze des diamidirten Dixenylamins scheinen in Wasser nicht oder wenig löslich zu sein. Untersucht wurde nur das Chlorhydrat:

$$C_{24}H_{21}N_3 . 2HCl.$$

Wird die heisse benzolische Lösung der Diamidoimidobase mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, so entsteht ein feinflockiger, später feinkörnig werdender und etwas gelblicher Niederschlag. Derselbe ist vom Benzol durch Abdestilliren befreit, mit salzsaurem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich bei 105° getrocknet worden.

Chlorgehalt gefunden 16,37 %, berechnet für obige Formel 16,74 %.

---

Nach den mitgetheilten Beobachtungen wird sich das bei der Wechselwirkung des Benzidins und seines Chlorhydrats gebildete Diamidodixenylamin von noch unverändertem Benzidin am schnellsten durch Ausziehen dieses mit Aether und mit schwacher Salzsäure oder auch mit der Säure allein befreien lassen.

Noch sei der Flüchtigkeit des Diamidodixenylamins mit überhitztem Dampf gedacht.

Beim 16stündigen Erhitzen von 150 Grm. Benzidindichlorhydrat mit 430 Grm. der freien Base (im Glaskolben) auf 300° bis 330° und der beschriebenen weiteren Arbeitsweise wurden 330 Grm. pulveriger, fast schwarzer Extractionsrückstand erhalten. Er schmolz noch nicht bei 280°. Offenbar hatte sich das zuerst entstandene Diamidodixenylamin grösstentheils weiter condensirt. Den Rest im Vacuum herauszudestilliren, erwies sich als nicht praktikabel. Daher wurde über das in einer Kupferblase auf 360° bis schliesslich 420° erhitzte dunkle Pulver nahezu gleich hoch erhitzter Wasserdampf geleitet und dieser bei seinem Austritt durch Brausewasser niedergeschlagen. Das durch Colatorien laufende Wasser hinterliess gelbliche bis schliesslich röthlichbräunliche Flocken, welche, trocken, eine hellbraune Masse bildeten. Nach 6—7 Stunden hörte die Destillation auf. Gewicht der übergegangenen Verbindung 11 Grm. auf 100 Grm. Ausgangsstoff (Blasenrückstand eine dunkle coaksähnliche Masse). Der destillirte Körper ver-

flüchtigte sich im Vacuum, Druck 3 Mm., zu ca. $^2/_3$, in der Hauptsache von 370°—390° und erstarrte zu einer successiv gelblichen, gelbröthlichen bis fast rothen Masse, welche alle Eigenschaften des Diamidodixenylamins besass.

Ob sich überhitzter Wasserdampf zur Isolirung des Diamidodixenylamins eventuell nicht doch vortheilhaft anwenden lässt, müssten weitere Versuche entscheiden.

Die ausführliche Untersuchung des diamidirten (genauer di-para-amidirten) Dixenylamins, sowie diejenige des (wie es scheint) noch unbekannten Dixenylamins und seiner Derivate dürfte von Interesse sein.

Möglicher Weise werden sich manche aromatische Imidodiamidobasen dem Diamidodixenylamin entsprechend darstellen lassen.

### b) Ueber die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin.

Die überschüssig genommene oben genannte Ketobase sollte sich, unter dem Einfluss wasserentziehender Stoffe, successiv mit jedem der Naphtylcomplexe des α-Dinaphtylbenzidins condensiren können, wobei Pigmente vom allgemeinen Typus der Rosanilingruppe zu erwarten wären.

Doch ist das vorausgesetzte secundäre Condensationsprodukt nicht zu erhalten gewesen.

α-Dinaphtylbenzidin und Tetramethyldiamidobenzophenon lösen sich in heissem Naphtalin sehr reichlich auf.

Wird die Lösung von 1 Mol. des ersten und reichlich 2 Mol. des zweiten Stoffs in 110°—115° heissem Naphtalin, unter lebhaftem Durchrühren, mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphoroxychlorid versetzt (z. B. 5 Grm. Dinaphtylbenzidin, 6,4 Grm. Ketobase in 25 Grm. Naphtalin und 3,8 Grm. Phosphoroxychlorid), so tritt gleich Blaufärbung ein, dann folgt rasch eine dunkle Ausscheidung, bis zur Breibildung — und die Temperatur steigt bedeutend. Das Gemisch ist, behufs möglichster Durchführung der Reaction, noch 1—2 Stunden lang erwärmt und schliesslich mit Toluol und Benzol wiederholt ausgekocht worden (Entfernung besonders des Naphtalins). Ungelöst blieb ein (trocken) dunkelkupferfarbener Körper. Er wurde

von concentrirter Salzsäure beim gelinden Erwärmen nahezu rückstandlos aufgenommen. Seine durch gehärtetes Papier filtrirte, erkalten gelassene, dunkle, braunstichig rothe Lösung färbte sich beim Vermischen mit kaltem Wasser grün, dann blau und schied reichlich feine blaue Flocken aus. Der abfiltrirte Niederschlag ist mit salzsaurem, dann reinem Wasser gewaschen worden, bis dieses, bei Beginn nur schwach bläulich, stark blau gefärbt ablief. Im Filtrat befindet sich Tetramethyldiamidobenzophenon, welches durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden und durch Krystallisation aus heissem Weingeist mit allen es kennzeichnenden Eigenschaften erhalten wurde.

Der abfiltrirte Farbkörper ist durch zweimal erneute Aufnahme in überschüssiger Salzsäure und Wiederabscheidung mit Wasser weiter gereinigt worden. Das dritte Filtrat trübte sich kaum mehr mit Ammoniak und war von Tetramethyldiamidobenzophenon so gut wie frei. (In summa ist bis $^1/_3$ der angewandten Ketobase zurückgewonnen worden.)

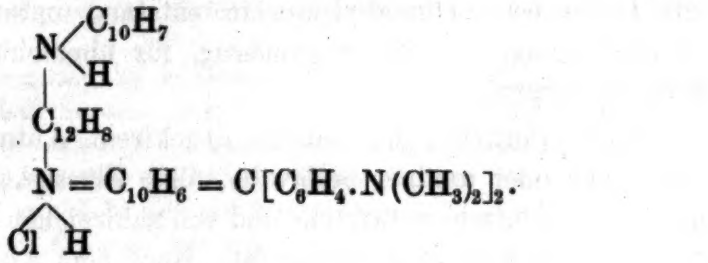
Der bei gelinder Wärme getrocknete, dunkelkupferfarbige, metallähnlich glänzende Farbkörper löste sich auch in heissem Wasser, trotz der dunkelblauen Färbung, nur wenig auf, in Weingeist reichlich.

Ein Pigment übrigens, welches aus gleichen Molekülen Dinaphtylbenzidin und Tetramethyldiamidobenzophenon sonst nicht verschieden dargestellt worden war, stimmte mit dem obigen Farbkörper überein und lieferte identische Ausfärbungen.

Auch der Chlorgehalt von zwei Präparaten aus 1 Mol. $\alpha$-Dinaphtylbenzidin und reichlich 2 Mol. Tetramethyldiamidobenzophenon spricht desgleichen für das einfache Condensationsprodukt, welches allerdings noch nicht völlig rein gewesen sein wird.

Gefunden (bei 110° getrocknete Präparate) 5,75 % und 5,49 %, berechnet für die Produkte der Condensation mit einem bezw. 2 Mol. Keton, $C_{44}H_{43}N_4Cl$ und $C_{66}H_{62}N_6Cl_2$, 4,91 % und 7,04 % Chlor.

Demgemäss entspringt der Reaction des $\alpha$-Dinaphtylbenzidins auch mit überschüssigem Tetramethyldiamidobenzophenon nur ein einfaches Condensationsprodukt. Diesem wird wohl die beistehende Formel zukommen:



c) Zur Darstellung des Resorcinmonomethyläthers.

Der obige Aether ist, soweit zu ermitteln war, zuerst von Habermann[1]) dargestellt worden. Er erhielt ihn, neben dem Dimethyläther und als das Hauptprodukt, aus Resorcin, Aetzkali und methylschwefelsaurem Kalium bei 160°.

Tiemann und Parrisius[2]) bereiteten den Resorcinmonomethyläther durch Erhitzen von Mononatrium-Resorcin in holzgeistiger Lösung mit schwach überschüssigem Jodmethyl und trennten ihn von mitentstandener Dimethylverbindung durch Lauge, von unverändertem Resorcin mit Kochsalzlösung und schliesslich durch fractionirte Destillation. Die Ausbeute an Monomethyläther betrug etwa 23% von dem angewandten Resorcin.

Nach Wallach und Wüsten[3]) erhält man das Monomethylresorcin durch 10stündiges Erhitzen von je einem Molekül Resorcin, Methylalkohol und Kaliumhydrosulfat auf 180°. Einzelheiten sind nicht angegeben.

Wir machten, gelegentlich von Versuchen mit dem Resorcinmonomethyläther, auch einige Erfahrungen über dessen Darstellung, nach der zuletzt erwähnten Arbeitsweise. Sie scheint eben a priori das wohlfeilste Verfahren zu sein.

Es wurden in einem eisernen Autoclav wiederholt 2 Mol. Resorcin und ca. 2 Mol. Kaliumhydrosulfat (220 und 270 Grm.) mit 2, 3 und 4 Mol. Holzgeist (64, 96 und 128 Grm.) mehrstündig auf höchstens 180° erhitzt. Die Dimensionen des Autoclavs beeinflussten den Druck offenbar erheblich. Er erreichte für das Holzgeistminimum kaum 7 Atm., kam für das Maximum 20 Atm. nahe. Nach ein paar Stunden sank er übrigens bedeutend, bis um $^1/_3$ und noch mehr. Das Resorcin ätherificirte sich auch bei überschüssigem Holzgeist

[1]) Ber. 10, 868. [2]) Ber. 18, 2362. [3]) Ber. 16, 151.

nur theilweise. Dimethylresorcin entstand unter allen Umständen wenig. Es ist zweckmässig, für überschüssigen Holzgeist zu sorgen.

Der erkaltete und nahezu druckfreie Autoclav enthielt eine mehr oder weniger gelbrothe, ölige Flüssigkeit über compact krystallinisch erstarrtem und von zahlreichen Oeltröpfchen durchsetztem saurem Kaliumsulfat. Nach dem Ausschöpfen des überstehenden Oels ist die zuerst herausgebrochene Salzmasse in schwach erwärmtem, salzsaurem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit Kochsalz versetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit viel Aether von allem Resorcin und methylirtem Resorcin befreit worden. Der ätherische Auszug wurde, nach passender Concentration, zur Aufnahme auch der vorhin erwähnten Hauptölmenge benutzt, dann mit überschüssiger 10 proc. Natronlauge wiederholt durchgeschüttelt, um ihm das Methylresorcin und Resorcin vollständig zu entziehen. Der so behandelte Aether hinterliess noch nicht völlig reines Dimethylresorcin. Es siedete zwischen 210°—220°, so einmal von 216° bis 219°. (Normaler Kochpunkt 214°). Seine Menge (auf 220 Grm. Resorcin) betrug nur 1,5—3 Grm. Immerhin mag bei der relativ grossen Flüchtigkeit des Dimethyläthers ein merklicher Betrag verdampft sein. — Die organischen Stoffe im alkalischen Auszug sind — unter Uebersäuren mit Salzsäure, Sättigen der Lösung mit Kochsalz und erschöpfender Extraction mit Aether — isolirt und dann destillirt worden. Sie siedeten von ca. 245° bis über 290° und es blieb immer ein dunkler unerquicklicher Körper zurück.

Näheres mag das folgende Beispiel (A) zeigen.

Ingredientien: Die bekannten Quanta Resorcin und Kaliumhydrosulfat (98,1 %) mit 96 Grm. Holzgeist (3 Mol.). Temperatur 180°. Erhitzungsdauer 5 Stunden. Aethermenge bei den zwei besprochenen Extractionen jedesmal in summa 1200 Ccm. Der oben zuletzt erwähnte (dimethylresorcinfreie) Rückstand aus Aether betrug hier 210 Grm. Bei seiner Destillation gingen 187 Grm. von 248°—295° über und ca. 20 Grm. blieben zurück. Gegen Schluss machte sich etwas Schwefelwasserstoff bemerkbar. Das ölige, bräunliche Destillat siedete zu a) 68 Grm., b) 61,5 Grm., c) 24 Grm., d) 27 Grm. (Summa 180,5 Grm.), von a) 248° bis 255°, b) 257°—270°, c) 270°—274° und d) 274°—293°. — Fraction a) erstarrte über Nacht zum kleinsten, b) zum grössten Theil, c) in kurzer Zeit fast gänzlich, d) noch warm vollständig. Letztere Partie ist

als von Monomethylresorcin freies Resorcin nicht weiter berücksichtigt worden.

Das Resorcin löst sich in concentrirter Kochsalzlösung, wie bekannt, reichlich auf, Methylresorcin aber wenig. Versuche, um die beiden Stoffe durch eine solche Lösung auseinander zu bringen, ergaben eine allzu schleppende und mühsame Trennung. Besser förderte der Gebrauch von Benzol. Dieses vermischt sich mit Methylresorcin in jedem Verhältniss, wirkt dagegen auf Resorcin nur wenig lösend. Ein Orientirungsversuch ergab in 40 Ccm. bei 24° gesättigter benzolischer Lösung 0,092 Grm. Resorcin, d. i. 1 Grm. auf ca. 435 Ccm. Benzol.

Beim zuvor erwähnten Versuch wurden die Destillate a bis und mit c (zusammen 153,5 Grm.) in einem Scheidetrichter mit 300 Grm. Benzol versetzt, dann successiv mit I. 500, II. 200, III. bis einschliesslich X. achtmal mit 50 Ccm. Wasser, unter jeweiligem Ablassen desselben, tüchtig durchgeschüttelt. Die wässrigen Auszüge hinterliessen auf dem Wasserbade folgende Rückstände: I. 75 Grm., II. 7 Grm., III. und IV. 2,7 Grm., V. und VI. 1,5 Grm., VII. und VIII. 1,0 Grm., IX. und X. 0,7 Grm., zusammen 87,9 Grm.

Die zwei ersten, rothgelben, durchaus wie rohes Resorcin riechenden Rückstände erstarrten sehr rasch und scheinbar gänzlich, die späteren hellerfarbigen bis farblosen, schliesslich völlig nach Methylresorcin riechenden Rückstände immer weniger und endlich vom VII. Posten an auch über Eis nicht.

Beim Abdestilliren der mit Wasser ausgezogenen benzolischen Lösung blieben 60 Grm. Oel zurück, welche zu beinahe 85 % von 243°—244°, dann sehr überwiegend bis 245° übergingen, und nur die letzten Tropfen siedeten bis 247°. Menge des Destillats 59 Grm.

Die 87,9 Grm. Verdampfungsrückstand der wässrigen Auszüge destillirten zu 53,5 Grm. von 265°—278°, der Rest hauptsächlich bei 278° und schliesslich bis 290°. Neue Destillation der ersten Fraction ergab 31,7 Grm. von 260°—270° aufgefangenen Stoff, dessen Behandlung in benzolischer Lösung mit Wasser u. s. w., nach dem vorhin beschriebenen Procedere, 7,7 Grm. gänzlich von 243°—244° siedendes Methylresorcin lieferte.

Demgemäss wurden in summa 66,7 Grm. Methylresorcin erhalten oder 30,3 % vom Gewicht des benutzten Resorcins.

Ein anderer Versuch (B) mit Resorcin, Kaliumhydrosulfat (98,1 %) und Holzgeist im Verhältniss von 2 und 2 zu hier 4 Grammmolekülen (128 Grm.) ergab bei fünfstündigem Erhitzen auf 170° und sonst fast gleichen Versuchseinzelheiten 73 Grm. Methylresorcin, entsprechend 33,1 % des Resorcingewichts.

Wie sich fand, ist das Methylresorcin über Erwarten flüchtig.

3,6 Grm. der Verbindung büssten in einer ziemlich flachen Platinschale in 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur 0,86 Grm. am Gewichte ein; die gleiche Menge Resorcin verlor unter möglichst identischen Umständen nur 0,046 Grm.

30,6 Grm. Destillat von 52,7 Grm. einer 5 procent. Methylresorcinlösung lieferten nach der Saturation mit Kochsalz beim Ausziehen mit Aether und Verdampfen desselben 0,26 Grm. oder 0,7 % des eigenen Gewichts Methylresorcin.

Noch sei erwähnt, dass Methylresorcin unter seiner gesättigten wässrigen Lösung auf den Zusatz von Resorcin eventuell gänzlich gelöst — und dann durch mehr Wasser theilweise wieder gefällt wird. Resorcinhaltiges Wasser wirkt reichlich stärker lösend.

Methylresorcin und Resorcin werden wohl am besten zuerst in der Hauptsache durch Benzol allein und später, mittelst Wasser und Benzol, nun gänzlich getrennt. — Die wässrigen Auszüge sind vor dem Eindampfen alkalisch zu machen.

Beim 6 stündigen Erhitzen (Versuch C) derselben Ingredientienmischung (99,8 % Kaliumhydrosulfat) wie unter B auf 165°—170° und dem früher beschriebenen Arbeitsgang wurden 181 Grm. destillirte Reactionsmasse erhalten, welche zu 123 Grm. von 250°—270° und zu 58 Grm. von 270°—285° übergegangen waren. (Schwefelwasserstoff hier unerkennbar.) Die erste, noch flüssige, und zweite eingeschmolzene Fraction sind a) jene in 300 Grm., b) diese in 120 Grm. lebhaft durchgerührtes warmes Benzol eingetragen worden, welches nachträglich mit Eiswasser gekühlt wurde. Beide Mischungen secernirten nahezu weisses, fein krystallinisches Resorcin.[1]) Dasselbe ist unter Nachwaschen mit kaltem Benzol abgesogen, in solchem zerrührt und wieder auf dem Saugfilter gewaschen, dann getrocknet worden. Gewicht der Ausscheidung a) 27 Grm., b) 42 Grm., zusammen 69 Grm. Demnach enthielt das Filtrat zu a) 123 Grm. minus 27 Grm. oder 96 Grm., zu b) 58 Grm. minus 42 Grm. oder 16 Grm. noch gelösten Stoff. Diese letzte Fraction siedete nach der Verjagung des Benzols von 245° bis schliesslich 270°. Der übergegangene Stoff krystallisirte aus dem gleichen Gewicht Benzol auch über Eis nicht. Seine Lösung und diejenige unter a) der 96 Grm. sind vereinigt und dann vom noch vorhandenen Resorcin durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, analog wie beim Versuch A mitgetheilt, befreit worden. — Das beim Abdestilliren des (zweckmässig vorher mit Chlorcalcium entwässerten) Benzols zurückgebliebene Methylresorcin siedete von 242°—245°, jedoch ganz überwiegend von 242°—243° (uncorr.). Destillatsmenge 70 Grm.

Die wässrigen Auszüge (s. o.) sind zusammen mit Lauge versetzt, stark eingeengt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt worden. Dieser hinterliess an 30 Grm. einer resorcinreichen Masse. Ihre

---

[1]) Kommt es nur auf die Gewinnung des Methylresorcins an (ohne eine Uebersicht der Verhältnisse), so wird das Destillat, wie selbstverständlich, am besten einheitlich verarbeitet werden.

Verarbeitung in der bekannten Weise, unter Absonderung wieder des meisten Resorcins durch Benzol u. s. w., ergab 7 Grm. Methylresorcin. Sie siedeten wie die Hauptmenge.

Die Gesammtausbeute an Methylresorcin betrug demnach 77 Grm. oder 35% vom Gewicht des Resorcins.

Möglicher Weise enthält übrigens das überdestillirte und reichlich abfallende Extractionsbenzol noch so viel Methylresorcin, dass sich dessen Gewinnung lohnen würde, was indessen früher unberücksichtigt blieb.

Bei der Rectification einer grösseren Partie Methylresorcin siedete nahezu Alles zwischen 243,3°—244,3° (corr.), während der Siedepunkt zu 243°—244° angegeben wird.

Die Darstellung von Methylresorcin, auf Grund der Mittheilung von Wallach und Wüsten, lässt wohl sehr viel zu wünschen, dürfte indessen doch, soweit vorliegende Angaben schliessen lassen, das bis jetzt bekannte beste Verfahren sein.

Wissenschaftliches Laboratorium der weiland Firma: Basler Chemische Fabrik Bindschedler (gegenwärtig: Basler Chemische Fabrik).

---

## Berichtigung von V. Merz.

Å.O.G. Ekstrand[1]) erhielt durch Einwirkung von rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure auf Dinitro-α-naphtol ein Trinitronaphtol, welches er Naphtopikrinsäure nannte. Wie Th. Diehl und V. Merz[2]) später gefunden haben, entsteht dieser Stoff viel ausgiebiger, wenn erwähnte Nitrirung in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure vorgenommen wird. — Der Schmelzpunkt des Trinitronaphtols wird von Ekstrand zu 176°, von Diehl und Merz zu 177° angegeben.

F. Kehrmann und Wanda Haberkant[3]) bezeichnen diesen Trinitrokörper in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntniss der Naphtopikrinsäure“ als die „Diehl und Merz'sche Naphtopikrinsäure“ und wird mitgetheilt (wohl nur ein Druckfehler), dass Diehl und Merz den Schmelzpunkt der Säure zu 171° ermittelt haben, welche Angaben nun gelegentlich, nach den obigen Daten, berichtigt sein mögen.

---

[1]) Ber. 11, 162. [2]) Ber. 11, 1661. [3]) Ber. 31, 2420.

# Ueber die Reaction von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten;

von

Wl. Ipatiew.

## Erste Abhandlung.

Während meiner Arbeiten mit Allenkohlenwasserstoffen musste die Constitution von Allyläthyläthern, welche durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf $\beta$-gem-bisubstituirtes Trimethylenbromid entstehen, bestimmt werden. Diese ungesättigten gemischten Aether konnten je nach der Art, wie die Elemente von Bromwasserstoff dabei abgespalten werden, eine verschiedene Constitution haben; z. B. für den aus $\beta$-gem-Dimethyltrimethylenbromid erhaltenen Aether waren zwei Structurformeln möglich:

(I) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5$ und

(II) $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5$.

Um nun zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, muss man den Character der vorhandenen Doppelbindung bestimmen, letzteres aber ist in einzelnen Fällen mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden. So z. B. können wir bis jetzt nicht die Constitution der Pyroterebinsäure feststellen: ob ihr die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH_2{-}COOH$$

oder

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2{-}CH_2COOH$$

zukommt; ebenso ist noch die Frage über die Constitution der Angelicasäure:

$$CH_3—CH=C(CH_3)COOH$$

oder

$$CH_2=CH—CH(CH_3)COOH$$

unentschieden.

Wir könnten noch viele Beispiele organischer Verbindungen aufführen, in denen es von Wichtigkeit wäre, zu bestimmen, welchen von den Complexen mit Doppelbindung:

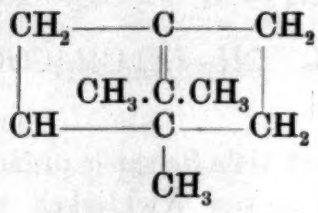
$$\overset{\|}{CH}—CH_2 \qquad \overset{\|}{CH}—CH \qquad \overset{\|}{C}—CH_2 \qquad \overset{\|}{C}—CH \qquad \overset{\|}{C}—C$$

sie enthalten, aber aus Mangel an Reactionen, welche die Lösung dieser Frage ermöglichen würden, müssen wir zur Zeit noch auf die endgültige Bestimmung der Constitution solcher Verbindungen verzichten.

Die zu diesem Zwecke gewöhnlich benutzten Reactionen der Anlagerung von Brom, von Haloïdwasserstoffsäuren, von unterchloriger Säure, ebenso auch die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Kaliumpermanganat gestatten wohl in den meisten Fällen das Vorhandensein von Doppelbindungen zu constatiren, lassen aber nur sehr selten den Character derselben erkennen. In den Fällen, welche mir begegnet waren, konnten die genannten Reactionen bei der geringen Menge Material, das ich zur Verfügung hatte, kaum zur Lösung dieser Frage beitragen, weshalb ich auch nach einem anderen Reagens suchen musste. Ich wählte dazu das Nitrosylchlorid und that es aus folgenden Erwägungen.

Die Reactionen mit Nitrosylchlorid haben bei den Untersuchungen von Terpenverbindungen gute Dienste geleistet, denn durch Anlagerung desselben an Terpene werden in den meisten Fällen krystallinische Verbindungen gebildet, durch deren Schmelzpunkte die ursprünglichen Produkte sich leicht charakterisiren und bestimmen lassen; die dabei entstehenden Chlornitroso- und Chlorisonitrosoverbindungen haben zudem eine grosse Reactionsfähigkeit, welche ihre Ueberführung in andere krystallinische Verbindungen ermöglicht.

Das Nitrosylchlorid wurde zuerst von Baeyer[1]) zur Erkennung des Atomcomplexes >C=C< im Terpinolen



angewandt und dabei ein blaues, krystallinisches Produkt[2]) erhalten, welches in seinen Eigenschaften der von Thiele[3]) aus Tetramethyläthylen und Nitrosylchlorid dargestellten Verbindung ähnlich war. Beide Produkte waren echte Nitrosoverbindungen, von eigenthümlicher blauer Farbe und zerfielen leicht durch Einwirkung schwacher Reagentien in ihre Componenten.

Aus diesen Untersuchungen kann man schliessen, dass in den Fällen, wo eine Verbindung eine Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen enthält, das Nitrosylchlorid ihr Vorhandensein durch Bildung einer krystallinischen Nitrosoverbindungen mit den oben erwähnten Eigenschaften bestätigen kann.

Leider können wir die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction nicht voraussehen, da sie noch ungenügend untersucht ist und wir nicht wissen, ob etwa solche characteristische Verbindungen entstehen, wenn der Complex >C=C< mit verschiedenen Radicalen verbunden ist.

Das Nitrosylchlorid gibt auch mit anderen Terpenen krystallinische Anlagerungsprodukte, welche wahrscheinlich den Character von Chlorisonitrosoverbindungen haben. Dieselben Eigenschaften hat auch die Verbindung, welche zuerst von

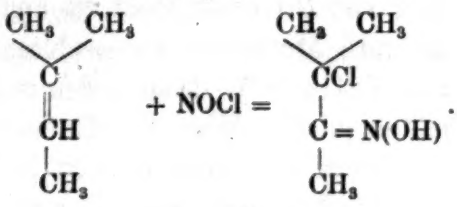
---

[1]) Ber. 27, 442.

[2]) Ber. 27, 454.

[3]) In seiner Abhandlung „Ueber Terpene und ihre Derivate (russisch) giebt Ginsberg an, dass das Anlagerungsprodukt von Nitrosylchlorid an Terpinolen von Baeyer in flüssigem Zustande erhalten wurde, was nicht richtig ist.

Tönnies[1]) erhalten und nachher von Wallach[2]) aus Trimethyläthylen und Nitrosylchlorid dargestellt worden ist:



Nach den eingehenden Untersuchungen von Wallach müssen wir diese Verbindung als eine Isonitrosoverbindung, d. h. als ein Oxim des Chlormethylisopropylketons ansehen.

Das Trimethyläthylen enthält den Complex >C=CH –; nach den Untersuchungen von Wallach geschieht die Anlagerung des Nitrosylchlorids derart, dass das Chloratom sich mit dem tertiären, die Nitrosogruppe mit dem secundären Kohlenstoffatom verbindet, wobei, wahrscheinlich im Moment der Anlagerung, eine Isomerisation der Nitrosoverbindung zur Isonitrosoverbindung stattfindet und folglich ein Oxim entsteht.

Die Anlagerung von Nitrosylchlorid zu einer ungesättigten Verbindung, welche eine Doppelbindung zwischen einem tertiären und einem secundären Kohlenstoffatom enthält, führt also zu der Bildung einer charakteristischen, krystallinischen Chloroximverbindung.

Inwiefern aber diese Reaction allgemein ist, ob sie nur für das Trimethyläthylen, oder auch für andere trisubstituirte Aethylenkohlenwasserstoffe gültig ist, wie sich endlich zu Nitrosylchlorid andere Aethylenkohlenwasserstoffe und verschiedene andere Verbindungen, welche eine Doppelbindung haben, verhalten, alle diese Fragen sind von den erwähnten Arbeiten unberührt geblieben, was mich auch bewog, diese Reaction näher zu untersuchen, vor allem das Verhalten von Nitrosylchlorid zu Aethylenkohlenwasserstoffen, gem-bisubstituirten Allyläthyläthern und gem-bisubstituirten Allylmalonsäureestern.

---

[1]) Ber. 12, 169.
[2]) Ann. Chem. 245, 246.

## Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-Dimethyläthyläthylen.

Zur Anlagerung von Nitrosylchlorid zu ungesättigten Verbindungen sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden; ich wählte diejenige von Wallach[1]), da sie in den meisten Fällen befriedigende Ausbeuten giebt. Was die Methode von Thiele[2]) betrifft, so kann sie nicht zur Addition von Nitrosylchlorid zu Aethylenkohlenwasserstoffen mit dem Complexe >C=CH – dienen, denn aus Trimethyläthylen wird dabei, statt des erwarteten Produkts, tertiäres Amylchlorid gebildet.

Dimethyläthyläthylen wurde aus dem Hexylenbromid $(CH_3)_2CBr - CHBr - CH_2 - CH_3$ dargestellt, das seinerseits aus Dimethylpropylcarbinol durch Einwirkung von Brom bereitet wurde. Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Hexylenbromid mittelst Zinkstaub (oder Eisenfeilspähne) und 80procent. Alkohol unter den von mir früher beschriebenen Bedingungen gewonnen. Die Ausbeute desselben war beinahe die theoretische; 40 Grm. Bromid, 40 Grm. Zinkstaub und 80 Grm. Alkohol gaben z. B. 10 Grm. eines bei 65°—67° siedenden Kohlenwasserstoffs.

Zu 2,8 Ccm. Kohlenwasserstoff, gelöst in 4 Ccm. Amylnitrit, wurden unter Abkühlung mit Eiswasser tropfenweise 28 Ccm. rauchende Salzsäure zugegeben. Gleich im Anfang der Reaction färbt sich die Flüssigkeit blau, unter Abscheidung von Krystallen, deren Menge gegen Ende der Reaction stark zunimmt. Das Reactionsprodukt wurde in Eiswasser bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wobei es zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit etwas Methylalkohol gewaschen, auf einem Thonteller getrocknet und zuerst aus Benzol, dann aus Essigäther umkrystallisirt, aus welchem sie sich in schön ausgebildeten Prismen ausscheiden. Die Krystalle schmelzen bei 77°—78°, sind farblos, lösen sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Ligroin.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

---

[1]) Ann. Chem. 245, 246.
[2]) Ber. 27, 454.

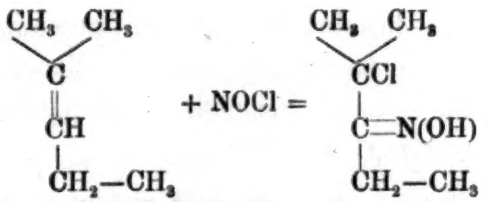
0,1660 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2960 Grm. $CO_2$ und 0,1240 Grm. $H_2O$.

0,1590 Grm. gaben 13,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 759,3 Mm. Atmosphärendruck und 17°.

| Gefunden: | Berechnet für $C_6H_{12}NOCl$: |
|---|---|
| C = 48,62 % | 48,13 % |
| H = 8,29 „ | 8,02 „ |
| N = 9,62 „ | 9,36 „. |

Nachdem die Substanz während einiger Minuten mit concentrirter Salzsäure erhitzt war, reducirte sie Fehling'sche Lösung, was auf den Oximcharakter derselben hinweist. Das Chlor ist in der Verbindung sehr schwach gebunden, denn ein schwaches Erhitzen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung ist genügend, um sämmtliches Chlor als Chlorsilber zu entfernen.

Die Ergebnisse der Analyse und die beschriebenen Reactionen zeigen also, dass das erhaltene krystallinische Produkt eine Chlorisonitrosoverbindung ist, welche durch Anlagerung von Nitrosylchlorid zu Dimethyläthyläthylen nach folgender Gleichung




entsteht, als das Oxim des Chloräthylisopropylketons angesehen werden muss und dieselben Eigenschaften, wie die analoge Verbindung aus Trimethyläthylen hat.

## Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-Diäthylmethyläthylen.

Diäthylmethyläthylen wurde durch Oxydation von Triäthylcarbinol zuerst von Nahapetian[1]), dann von Barataew und A. M. Sayzew[2]) erhalten. In letzter Zeit wurde derselbe Kohlenwasserstoff durch M. Sayzew[3]) durch Erhitzen von

[1]) Ann. Chem. **162**, 44.
[2]) Dies. Journ. [2] **34**, 466.
[3]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **30**, 141.

Triäthylcarbinol mit Oxalsäure dargestellt und zur Begründung seiner Constitution mit schwacher Kaliumpermanganatlösung oxydirt; obgleich dabei gar kein Glycol erhalten wurde, ist nach dieser Untersuchung dessenungeachtet der Kohlenwasserstoff als ein gem-Diäthylmethyläthylen zu betrachten.

Meine Untersuchungen bestätigen noch mehr, dass dieser Kohlenwasserstoff ein trisubstituirtes Aethylen ist. Ich habe denselben aus Triäthylcarbinol dargestellt, welches seinerseits nach der Methode von Sayzew durch Einwirkung von Aethyljodid und Zinn auf Diäthylketon bereitet war. Durch Einwirkung von Brom auf diesen tertiären Alkohol wurde das von mir früher beschriebene Heptylenbromid[1]) $(CH_3.CH_2)_2CBr-$ $-CHBr-CH_3$ dargestellt, welches mit Zinkstaub und 80-procent. Alkohol das bei 96°—98° siedende Diäthylmethyläthylen in sehr guter Ausbeute giebt.

5 Ccm. des Kohlenwasserstoffs wurden in 4,5 Ccm. Amylnitrit gelöst und unter Abkühlung tropfenweise 3 Ccm. rauchende Salzsäure zugefügt. Schon während der Reaction konnte man die Bildung von Krystallen bemerken, deren Menge sich bis zum nächsten Tage bedeutend vergrösserte.

Die auf oben beschriebene Weise getrennten Krystalle wurden aus heissem Essigäther umkrystallisirt und dabei in Form von grossen schiefen Prismen erhalten, die bei 57°—59° schmolzen und analysirt wurden.

0,2075 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3920 Grm. $CO_2$ und 0,1656 $H_2O$.

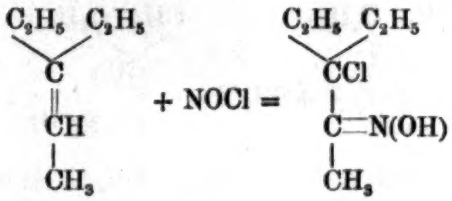
| Gefunden: | Berechnet für $C_7H_{14}NOCl$: |
|---|---|
| C = 51,56 % | 51,37 % |
| H = 8,86 „ | 8,56 „. |

Nach dem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure reduciren die Krystalle Fehling'sche Lösung und haben also den Charakter eines Oxims.

Auf Grund der Ergebnisse der Analyse und der anderen Eigenschaften können wir schliessen, dass das krystallinische Produkt vom Schmelzp. 57°—59° durch Anlagerung von Nitrosylchlorid zu Diäthylmethyläthylen nach der Gleichung:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 257.



entstanden ist, und können dasselbe als das Oxim des Chlorgem-Diäthylaceton bezeichnen.

### Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-Methyläthylmethyläthylen.

Gem-Methyläthylmethyläthylen wurde aus dem Hexylenbromid, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3—CH_2\end{matrix}\!\!>CBr—CHBr—CH_3$, erhalten durch Einwirkung von Brom auf Diäthylmethylcarbinol, dargestellt. Das Diäthylmethylcarbinol wurde seinerseits aus Zinkäthyl und Acetylchlorid bereitet. Durch Einwirkung von Zinkstaub und 80procent. Alkohol auf das Hexylenbromid wurde eine beinahe theoretische Ausbeute an gem-Methyläthylmethyläthylen mit dem Siedep. 69°—71° erhalten.

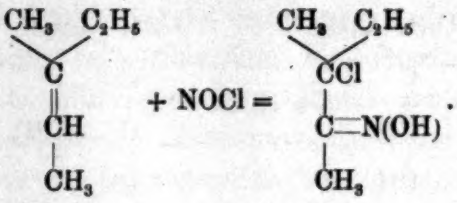
4 Ccm. des Kohlenwasserstoffs wurden in 6 Ccm. Amylnitrit gelöst und unter Abkühlung mit Eiswasser tropfenweise 4 Ccm. rauchender Salzsäure zugegossen.

Am Anfang der Reaction war keine Krystallausscheidung bemerkbar, aber gegen Ende begann eine solche am Boden des Gefässes und nach 24stündigem Stehen in Eiswasser stellte das Produkt eine krystallinische Masse vor. Die, wie oben beschrieben, getrennten und gereinigten Krystalle zeigten den ziemlich constanten Schmelzpunkt 66°—67°; ihre organische Analyse gab folgende Resultate:

0,1274 Grm. gaben 0,2244 Grm. $CO_2$ und 0,0938 Grm. $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_6H_{12}NOCl$: |
|---|---|
| C = 48,06 % | 48,13 % |
| H = 8,17 „ | 8,02 „. |

Die erhaltene Verbindung ist also das Oxim des Chlorgem-Methyläthylacetons, entstanden durch Anlagerung von Nitrosylchlorid zu gem-Methyläthylmethyläthylen nach der Gleichung:



## Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Methylpropyläthylen und Diamylen.

Methylpropyläthylen[1]) wird bekanntlich aus dem durch Reduction von Mannit entstehenden Hexyljodid erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff enthält eine geringe Beimengung eines anderen Isomeren, des Butyläthylens[2]), dessen Anwesenheit dadurch erklärt wird, dass die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Hexyljodid in zwei verschiedenen Richtungen vor sich geht. Der Kohlenwasserstoff, der zur Reaction mit Nitrosylchlorid benutzt wurde, bestand also hauptsächlich aus dem Isomeren $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3$, mit dem Atomcomplex $—CH=CH—$. Die Reaction mit Nitrosylchlorid wurde genau unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie bei den übrigen Kohlenwasserstoffen, aber statt eines krystallinischen Produktes wurde ein bläuliches Oel erhalten (seine Farbe ging mit der Zeit in Grau über), welches schwerer als Wasser war und trotz längerem Stehen in der Kälte nicht krystallisirte; auch gelang es nicht, den Charakter des entstehenden Produktes kennen zu lernen. Im Besitze einer grösseren Menge Material, hoffe ich dieses Produkt näher untersuchen zu können.

Was das Diamylen betrifft, so wurde es durch Erhitzen von 1 Vol. Dimethyläthylcarbinol mit 2 Vol. Schwefelsäure (1 Vol. $H_2SO_4$ und 1 Vol. $H_2O$) dargestellt; ausser Trimethyläthylen wird dabei eine bedeutende Menge Diamylen mit dem constanten Siedep. 154°—156° erhalten, das mir zu den Versuchen mit Nitrosylchlorid diente.

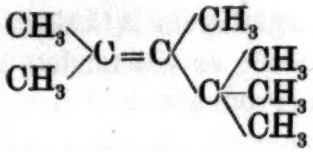
Nach Butlerow[3]) wird die wahrscheinliche Constitution des Diamylens durch folgende Formel:

---

[1]) Ann. Chem. 135, 141.

[2]) G. Wagner, Zur Frage über die Oxydation etc., Dissertation (russisch).

[3]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 9, 76.



ausgedrückt, weshalb wir auch bei der Anlagerung von Nitrosylchlorid die Bildung einer krystallinischen Chlornitrosoverbindung von charakteristischer blauer Farbe erwarten konnten. Der Versuch zeigte aber, dass sich dabei keine krystallinische Verbindung bildet; beim Verdünnen des Reactionsproduktes mit Wasser scheidet sich ein gelbliches Oel aus, das nicht näher untersucht wurde. Diese Thatsachen lassen die oben gegebene Formel bezweifeln und schliessen zugleich für das Diamylen alle Formeln aus, in denen die Complexe >C=C< oder >C=CH— enthalten sind.

In dieser Hinsicht wäre es interessant. das Verhalten des von Kondakow[1]) dargestellten Dekylens und Octylens zu Nitrosylchlorid kennen zu lernen: falls sie dabei keine krystallinischen Produkte geben, werden wahrscheinlich alle Formeln mit den Complexen >C=CH und >C=C< für diese Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen werden müssen.

## Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isopropyläthylen.

In Gemeinschaft mit A. A. Solonina habe ich die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf das Amylen untersucht, welches aus dem Jodid des Gährungsamylalkohols mit alkoholischem Alkali erhalten wird. Dieses Amylen besteht bekanntlich aus Isopropyläthylen und gem-Methyläthyläthylen; unser Produkt siedete zwischen 23° und 27° und bestand also aus zwei Kohlenwasserstoffen mit den Complexen >C=$CH_2$ und —CH=$CH_2$.

Nitrosylchlorid gab keine krystallinischen Produkte; es wurde nur ein Oel erhalten, das schwerer als Wasser war, Anfangs eine grünliche Farbe hatte, beim Aufbewahren aber unter Wasser eine gelbliche Farbe annahm.

Durch Behandlung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure, nach den Angaben von Wischniegradsky, wurde reines Isopropyläthylen mit dem Siedep. 21°—22,5°

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 28, 768 u. 805.

dargestellt. Unter sorgfältigem Abkühlen wurde dasselbe mit Nitrosylchlorid behandelt, es entstanden aber dabei ebenfalls keine krystallinischen Produkte.

### Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-bisubstituirte Allyläthyläther.

Gem-bisubstituirte Allyläthyläther wurde durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf gem-bisubstituirte Trimethylenbromide, wie in meiner Abhandlung „Ueber Allenkohlenwasserstoffe" beschrieben ist, erhalten. Zur Bestimmung ihrer Constitution wurden sie unter den bei Aethylenkohlenwasserstoffen angegebenen Reactionsbedingungen mit Nitrosylchlorid bearbeitet.

Aus 6 Ccm. gem-Dimethylallyläthyläther, gelöst in 8 Ccm. Amylnitrit, wurden beim Zufügen von 5 Ccm. rauchender Salzsäure farblose Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 79,5°—80,5° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten:

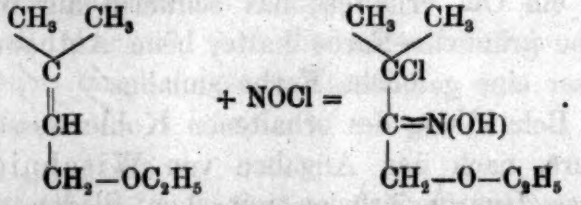
0,2180 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 16,2 Ccm. Stickstoff, bei 19° und 729 Mm. Barometerstand.

| Gefunden: | Berechnet für $C_7H_{14}ONOCl$: |
|---|---|
| N = 8,35 % | 7,79 %. |

0,4514 Grm. Substanz gaben 0,3546 Grm. AgCl, entsprechend 0,08772 Grm. Cl.

| Gefunden: | Berechnet für $C_7H_{14}ONOCl$: |
|---|---|
| Cl = 19,43 % | 19,77 %. |

Nach dem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure reducirte die Substanz Fehling'sche Lösung, was auf die Anwesenheit einer Oximgruppe hinweist. Nach den Eigenschaften, der Analyse und der Darstellungsweise kann die Bildung dieses Produktes aus dem ungesättigten Aether durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:




Das Produkt hat also, wie aus der Formel zu ersehen ist, eine doppelte Function — diejenige eines Ketonalkohols.

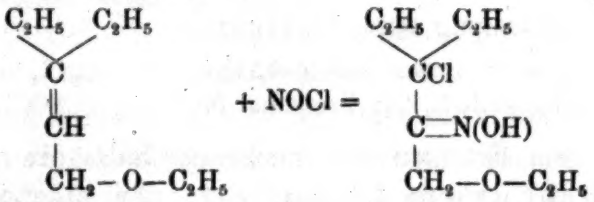
Aus gem-Diäthylallyläthyläther wurden in derselben Weise farblose, schön ausgebildete Prismen erhalten, die bei 88°—89° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten.

0,1500 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silberdraht 0,2900 Grm. $CO_2$ und 0,1214 Grm. $H_2O$.

0,1800 Grm. Substanz gaben 11,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 760,5 Mm. Barometerstand.

| Gefunden: | Berechnet für $C_9H_{18}ONOCl$: |
|---|---|
| C = 52,66 % | 52,05 % |
| H = 8,98 „ | 8,67 „ |
| N = 7,30 „ | 6,75 „. |

Die Bildung dieser krystallinischen Verbindung kann folglich durch die Gleichung:



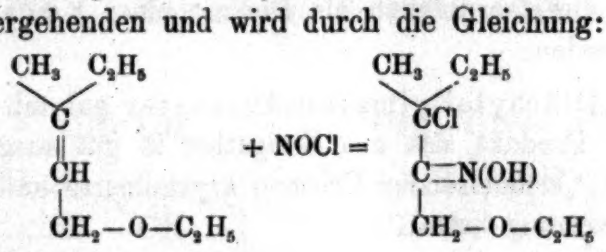
ausgedrückt werden.

Gem-Methyläthylallyläthyläther gab unter denselben Bedingungen mit Nitrosylchlorid Krystalle vom Schmelzpunkte 67°—69°, von folgender Zusammensetzung.

0,1592 Grm. Subst. gaben 0,2916 Grm. $CO_2$ und 0,1280 Grm. $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_{16}ONOCl$: |
|---|---|
| C = 49,93 % | 49,61 % |
| H = 8,93 „ | 8,27 „. |

Die Bildung dieser krystallinischen Substanz ist analog der vorhergehenden und wird durch die Gleichung:



ausgedrückt.

## Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-bisubstituirte Allylmalonsäureester.

Gem-bisubstituirte Allylmalonsäureester wurden, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, durch Einwirkung

von Natriummalonsäureester auf gem-bisubstituirte Trimethylenbromide erhalten. Um den Charakter der in denselben enthaltenen Doppelbindung zu bestimmen, wurden sie mit Nitrosylchlorid unter den oben angegebenen Bedingungen behandelt.

Gem-Dimethylallylmalonsäureester gab dabei ein Produkt, welches aus Benzollösung in schiefen, bei 85°—87° schmelzenden Prismen krystallisirte. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,1872 Grm. Substanz gaben 8,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 759,5 Mm. Barometerhöhe.

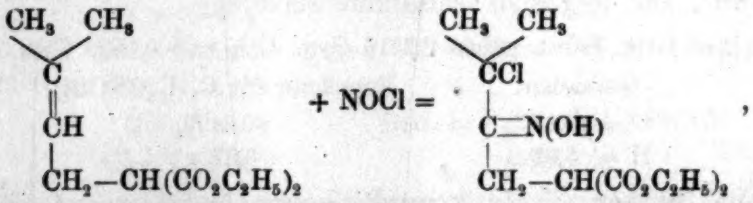
| Gefunden: | Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4NOCl$: |
|---|---|
| N = 5,30 % | 4,77 %. |

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3426 Grm. Substanz gaben 0,1588 Grm. AgCl, entsprechend 0,0592 Grm. oder 11,45 % Cl; berechnet für $C_{12}H_{20}O_4NOCl$ 12,09 % Cl.

Nach dem Erhitzen mit rauchender Salzsäure reducirt die Substanz Fehling'sche Lösung.

Nach der Zusammensetzung und der Darstellungsweise lässt sich die Bildung der Substanz durch folgende Gleichung ausdrücken:



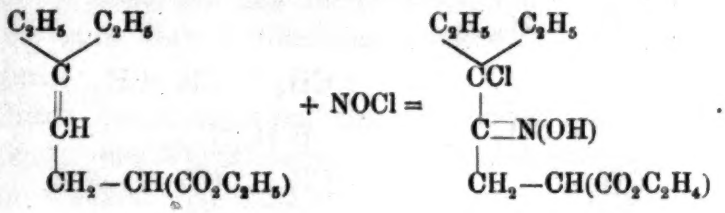
und muss dieselbe folglich als Derivat einer Ketonsäure betrachtet werden.

Gem-Diäthylallylmalonsäureester gab mit Nitrosylchlorid ein Produkt, das aus Essigäther in gut ausgebildeten, bei 94°—96° schmelzenden Prismen krystallisirte und folgende Zusammensetzung hatte:

0,1120 Grm. Substanz gaben 0,2130 Grm. $CO_2$ und 0,0800 Grm. $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{14}H_{24}O_4NOCl$: |
|---|---|
| C = 51,78 % | 52,25 % |
| H = 7,95 „ | 7,46 „. |

Die Bildung dieser Substanz wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

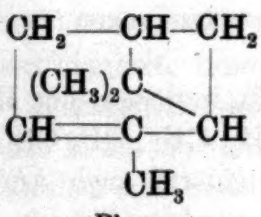


---

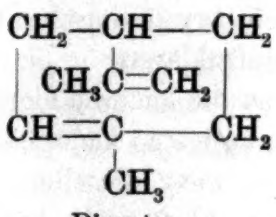
Wenn wir die beschriebenen Reactionen der Anlagerung von Nitrosylchlorid zu organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten, zusammenstellen, so sehen wir, dass krystallinische Chlorisonitrosoverbindungen nur in den Fällen gebildet werden, wenn in den betreffenden Verbindungen der Complex >C=CH— enthalten ist; ausserdem ist in den untersuchten Fällen, also bei Aethylenkohlenwasserstoffen, gemischten bisubstituirten Allyläthyläthern und bisubstituirten Allylmalonsäureestern, die Bildung dieser charakteristischen krystallinischen Produkte ganz unabhängig von dem Charakter der Radicale, welche an den Complex >C=CH— gebunden sind.

In der letzten Zeit haben wir auch ein krystallinisches Produkt aus dem Methyläthylpropyläthylen erhalten, in welchem der Complex >C=CH— also mit drei verschiedenen Radicalen verbunden ist.

Wenn wir weiter alle Fälle in der Terpenreihe berücksichtigen, in denen mit Nitrosylchlorid krystallinische Verbindungen erhalten wurden, so sehen wir, dass überall der Complex >C=CH— enthalten war. So z. B. das Pinen und das Dipenten

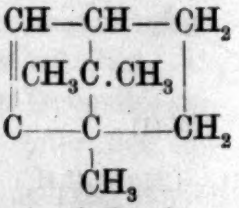


Pinen

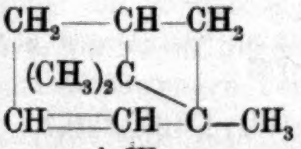


Dipenten

enthalten den Complex >C=CH— und bilden mit Nitrosylchlorid krystallinische Verbindungen; im Camphen, Terpinen und Phellandren



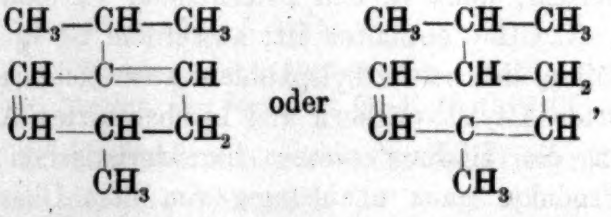
nach Bredt



nach Wagner

ist dieser Complex nicht vorhanden und in Uebereinstimmung damit werden durch Anlagerung von Nitrosylchlorid keine krystallinischen Produkte gebildet.

Dem Sylvestren kann wahrscheinlich nur eine Constitutionsformel zukommen, in welcher der Complex >C=CH vorhanden ist:



denn Nitrosylchlorid giebt mit demselben krystallinische Anlagerungsprodukte.

Was die Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen >C=C< betrifft, so geben solche Verbindungen nach den Versuchen von Baeyer und Thiele ebenfalls krystallinische Produkte, die aber eine von den vorhergehenden verschiedene Constitution haben und aus Chlornitrosoverbindungen bestehen. Vorläufig aber kann man noch nicht voraussehen, inwiefern diese Reaction allgemein ist. Wir haben Versuche vorgenommen, um den Einfluss verschiedener Radicale, in Verbindung mit dem Complex >C=C<, auf die Fähigkeit krystallinische Chlornitrosoverbindungen zu bilden, näher aufzuklären.

Was die anderen Complexe betrifft, in denen eine Doppelbindung auftreten kann, nämlich C=CH$_2$, CH=CH, CH=CH$_2$, so geben zwar dieselben mit Nitrosylchlorid auch Additionsprodukte, aber nicht krystallinische, sondern flüssige, die in Folge dessen schwer in reinem Zustande zu erhalten und zu untersuchen sind. Die Ermittelung ihrer Constitution ist dessenungeachtet von grossem Interesse, um eine allgemeine Vorstellung über die Wirkung von Nitrosylchlorid auf orga-

nische Verbindungen mit Doppelbindungen zu gewinnen, weshalb wir auch diese Verbindungen näher zu untersuchen beabsichtigen.

Durch die Anlagerung von Nitrosylchlorid sind wir also im Stande, das Vorhandensein des Complexes >C=CH— in einigen Classen ungesättigter organischer Verbindungen zu constatiren. Die Reaction ist leicht ausführbar, verlangt wenig Material und giebt so charakteristische Produkte, dass sie wahrscheinlich in vielen Fällen zu diesem Zwecke zu empfehlen sein wird.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

---

# Ueber Nitrosate;

von

Wl. Ipatiew.

## Erste Abhandlung.

Als Nitrosonitrate, oder kürzer Nitrosate, werden solche Verbindungen bezeichnet, welche ausser der Nitroso- oder Isonitrosogruppe den Rest der Salpetersäure, —O($NO_2$), enthalten. Von den sogenannten Nitrositen unterscheiden sie sich dadurch, dass die Nitrosite den Rest der salpetrigen Säure, —O(NO), enthalten. Diese Bezeichnungen sind von Wallach gegeben worden, der durch eine Reihe von Arbeiten[1]) ihre Darstellungsweisen ausgearbeitet und ihre Constitution bestimmt hat.

Die Nitrosate und die Nitrosite haben beide eine enorme Reactionsfähigkeit, tauschen die Radicale $NO_3$ und $NO_2$ mit grosser Leichtigkeit gegen andere Gruppen aus und geben eine ganze Reihe krystallinischer Derivate mit charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

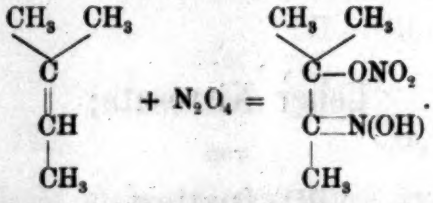
Dank dieser Fähigkeit, die Gruppe $NO_3$ resp. $NO_2$ durch andere Radicale zu ersetzen, können die Nitrosate und Nitro-

[1]) Ann. Chem. 241, 245, 248 u. 262.

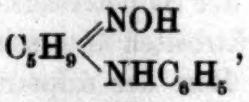
site leicht von Nitroverbindungen und Doppeltsalpetrigsäureestern unterschieden werden.

Die Structur der Nitrosate wurde an dem Amylennitrosat $C_5H_{10}N_2O_4$ bestimmt, das zuerst von Guthrie[1]) durch Behandeln von Amylen mit Salpetersäure im Jahre 1860 dargestellt wurde und auch beim Durchleiten von Stickstoffdioxyd $N_2O_4$, das durch Zersetzen von trocknem Bleinitrat bereitet wird, durch stark gekühltes Amylen erhalten wird.

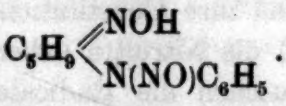
Wallach bestimmte die Constitution der von Guthrie erhaltenen Substanz $C_5H_{10}N_2O_4$, und gab auch eine neue Darstellungsweise, welche eine bessere Ausbeute liefert. Das Amylen, welches Wallach zu seinen Versuchen diente, bestand hauptsächlich aus Trimethyläthylen; die Bildung des Nitrosates kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



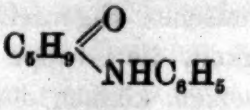
Die Structur des Amylennitrosates wurde von Wallach durch die Bildung von Nitrolanilid[2]) beim Erhitzen des Nitrosates mit Anilin bewiesen, wobei die Gruppe $ONO_2$ durch den Anilinrest $—NHC_6H_5$ ersetzt wird und eine krystallinische Verbindung



das Nitrolanilid, ein sekundäres Amin, entsteht, denn mit salpetriger Säure bildet es die Nitrosoverbindung



Die Anwesenheit der Isonitrosogruppe im Amylennitrosat wurde durch die Bildung des Ketoanilides

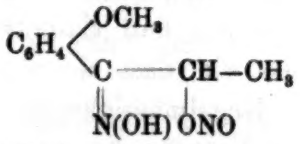


[1]) Ann. Chem. 116, 248; 119, 84.
[2]) Das. 241, 296.

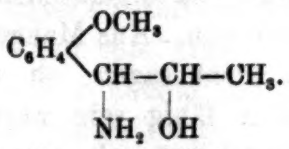
beim Erhitzen des Chlorwasserstoffsalzes des Nitrolanilids mit concentrirter Salzsäure bewiesen.

Was die Structur der Nitrosite betrifft, so kann dieselbe ebenfalls durch die erwähnten Umwandlungen bewiesen werden. Zu diesem Zwecke kann aber auch eine andere Methode angewandt werden.

Tönnies, welcher die Addition von Elementen des Salpetrigsäureanhydrides $N_2O_3$ zu verschiedenen aromatischen Verbindungen, die in der Seitenkette eine Doppelbindung enthielten, untersucht hat, bewies ihre Constitution durch Reduction und Ueberführung in Oxyamidoverbindungen. Aus Anethol[1]) z. B. stellte er durch Anlagerung von $N_2O_3$ das Nitrosit



dar, welches durch Reduction Oxyamidoanethol giebt:



Dergleichen Nitrosite wurden von Tönnies für Styrol, Furfurbutylen[2]), Phenylbutylen, Tolylbutylen und von Wallach für das Terpinen[3]) und Eugenol[4]) dargestellt.

Was nun die Constitution der Verbindungen betrifft, welche Nitrosite bilden können, so sind hier die Arbeiten von Angelo Angeli[5]) beachtenswerth, der die Einwirkung von salpetriger Säure auf verschiedene ungesättigte aromatische Verbindungen, Safrol, Isosafrol, Apiol, Isoapiol, Isoeugenol u. a. untersuchte, und zu dem Schlusse kam, dass das Verhalten dieses Reagens zu Verbindungen, die eine Seitenkette der Structur $R-CH=CH-CH_3$ haben, verschieden ist von seinem Verhalten zu Verbindungen mit einer Allylseitenkette $R-CH_2-CH=CH_2$.

---

[1]) Ber. **20**, 2982. [2]) Das. **17**, 853.
[3]) Ann. Chem. **241**, 315.
[4]) Das. **271**, 307.
[5]) Ber. **24**, 3994; **25**, 1956; **28**, 1004 Ref.

Alle erwähnten Nitrosite sind aus aromatischen ungesättigten Verbindungen erhalten worden, während in den fetten Reihen bis jetzt kein einziges Nitrosit bekannt ist, denn die Angabe von Tönnies, dass das Amylen mit $N_2O_3$ eine krystallinische Verbindung geben kann, ist nicht ganz richtig, worauf schon Wallach aufmerksam gemacht hat, und ich kann dem zustimmen, da die entsprechenden, von mir angestellten Versuche negative Resultate gaben.

In der Classe der Nitrosate finden wir gerade das Gegentheil: Nitrosate sind nur für ungesättigte fette Verbindungen bekannt, — ausgenommen die Terpene, für welche beide, Nitrosate und Nitrosite, dargestellt sind. Wenn wir aber alle angeführten Arbeiten über die Anlagerung von Elementen des Stickstoffdioxyds und Salpetrigsäureanhydrids zusammenstellen, so sehen wir, dass sie noch keine Möglichkeit geben, irgend welche Regelmässigkeiten zu constatiren und Vermuthungen über die Ursache des verschiedenen Verhaltens der genannten Reagentien zu organischen Verbindungen mit Doppelbindung auszusprechen. Aus Mangel an systematischen Versuchen können wir nicht sagen, ob ungesättigte Verbindungen der fetten Reihen fähig sein werden, sich mit $N_2O_3$ zu verbinden, oder umgekehrt, ob aromatische ungesättigte Verbindungen mit $N_2O_4$ Nitrosate bilden werden, denn unter den einfachsten ungesättigten organischen Verbindungen, den Aethylenkohlenwasserstoffen, ist nur ein Nitrosat, dasjenige des Trimethyläthylens, bekannt.

Werden andere Aethylenkohlenwasserstoffe mit verschiedenen, die doppelte Bindung bildenden Complexen eben solche krystallinische Nitrosate geben, oder ist es eine ausschliessliche Eigenschaft von Kohlenwasserstoffen mit dem Complexe $>C=CH-$; welchen Einfluss verschiedene, an diesen Complex gebundene Alkylradicale ausüben werden, und was für Produkte endlich von Aethylenkohlenwasserstoffen mit doppelter Bindung anderer Art durch Addition von $N_2O_3$ gebildet werden, — alle diese Fragen müssen vorher auf experimentellem Wege entschieden werden, ehe wir die Anlagerungsreaction von $N_2O_4$ und $N_2O_3$ zu ungesättigten Verbindungen aufklären können.

Die beiden ersten Fragen können, wie aus Folgendem zu sehen ist, als mehr oder weniger gelöst angesehen werden;

was die letzte Frage betrifft, so ist sie noch unberührt, aber angesichts ihrer grossen Bedeutung für die Charakterisirung von Doppelbindungen in organischen Verbindungen, wird ihre Entscheidung der Gegenstand meiner weiteren Untersuchungen sein.

In der vorliegenden Abhandlung sind meine Versuche über die Bildung von Nitrosaten aus Aethylenkohlenwasserstoffen beschrieben.

### Nitrosat des gem-Dimethyläthyläthylens.

Gem-Dimethyläthyläthylen wurde aus dem Hexylenbromid $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_2-CH_3$ durch Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol, wie in meinen früheren Abhandlungen beschrieben ist, bereitet. Das Nitrosat wurde unter denselben Bedingungen, die Wallach[1]) für Trimethyläthylen angegeben hat, dargestellt.

3 Ccm. Kohlenwasserstoff wurden in 6 Ccm. Essigsäure gelöst und 4,5 Ccm. Amylnitrit zugegeben; zu der erhaltenen Flüssigkeit wurden, unter sorgfältiger Abkühlung mit Eiswasser, 3 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,385 zugegossen. Gleich am Anfang der Reaction konnte man die Ausscheidung von Krystallen bemerken, deren Menge gegen Ende der Reaction sich bedeutend vergrösserte; das Produkt wurde in Eiswasser bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wonach beinahe die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 105° und zersetzten sich dabei unter Entwicklung brauner Dämpfe. Die Analyse gab folgende Resultate.

0,1437 Grm. Subst. gaben 0,2134 Grm. $CO_2$ und 0,0856 Grm. $H_2O$.

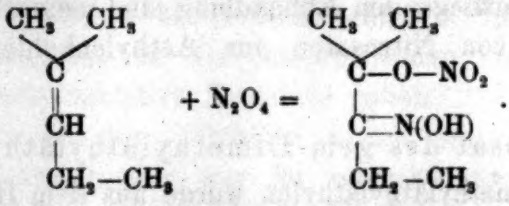
0,1395 Grm. Subst. gaben 20 Ccm. Stickstoff bei 18° und 743,5 Mm. Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4$: |
|---|---|---|
| C = | 40,51 | 40,90 % |
| H = | 6,62 | 6,81 „ |
| N = | 16,51 | 15,90 „ |
| O = | 36,36 | 36,39 „. |

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird die Substanz zersetzt und reducirt darnach Fehling'sche Lösung,

[1]) Ann. Chem. 248, 162.

in Folge der Bildung von Hydroxylamin, wodurch das Vorhandensein einer Isonitrosogruppe bewiesen wird. Die Analyse und seine Eigenschaften lassen das Produkt als Nitrosat erkennen, gebildet nach der Gleichung:



Beim Erhitzen des Nitrosats mit Anilin in alkoholischer Lösung wurde eine krystallinische Substanz erhalten, mit basischen Eigenschaften, löslich in Säuren, die aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht wurde.

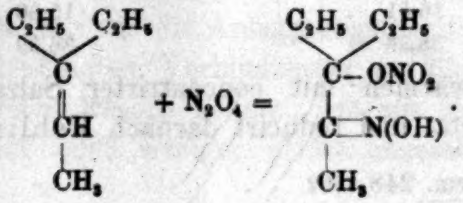
### Nitrosat des gem-Diäthylmethyläthylens.

Gem-Diäthylmethyläthylen war aus dem Heptylenbromid $(C_2H_5)_2CBr-CHBr-CH_3$ mit Alkohol und Zinkstaub bereitet. Das entsprechende Nitrosat wurde ebenso, wie das vorhergehende, aus 4 Ccm. Kohlenwasserstoff, 7 Ccm. Essigsäure, 6 Ccm. Amylnitrit und 4 Ccm. Salpetersäure dargestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet, und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen gut ausgebildeten Prismen schmolzen unter Zersetzung bei 80°–81° und hatten folgende Zusammensetzung.

0,1988 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3220 Grm. $CO_2$ und 0,1350 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_4$: |
|---|---|---|
| C = | 44,16 | 44,21 % |
| H = | 7,54 | 7,36 „ . |

Nach der Zusammensetzung und nach seinen Eigenschaften war das Produkt das Nitrosat des gem-Diäthylmethyläthylens, gebildet nach der Gleichung:



Um die Constitution des erhaltenen Nitrosats zu beweisen, wurde es in das entsprechende Nitrolanilid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrosat mit dem doppelten Gewichte Alkohol gemischt und mit Anilin in einem kleinen, mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen erhitzt. Schwaches Erwärmen ist genügend, um die Reaction einzuleiten, dann geht sie von selbst sehr stürmisch vor sich, wobei alles Nitrosat verschwindet und ein gelbliches Oel gebildet wird. Das Oel wurde in eine Krystallisationsschale gegossen und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt; nach kurzem Stehen war Alles in schöne Krystalle verwandelt. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt; aus dem Filtrat wurde nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade salpetersaures Anilin erhalten. Die Krystalle wurden in Aether gelöst, die Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Chlorwasserstoffsalz, welches von Spuren von Fuchsin roth gefärbt war, wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle erwärmt und zur Krystallisation stehen gelassen. Die erhaltenen schön ausgebildeten Krystalle wurden getrocknet und analysirt.

0,1710 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silberdraht 0,3784 Grm. $CO_2$ und 0,1306 Grm. $H_2O$.

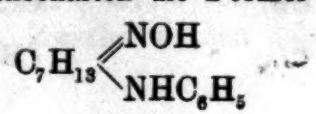
| | Gefunden: | Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2OHCl$: |
|---|---|---|
| C = | 60,35 | 60,81 % |
| H = | 8,97 | 8,18 „ . |

Durch Zersetzen des Chlorwasserstoffsalzes mit Ammoniak wurde die freie Base in farblosen Krystallen erhalten, die bei 123°—124° schmolzen, sich leicht in Chloroform, Aether und heissem Alkohol lösten und sich aus letzterem in Form von gut ausgebildeten Prismen ausschieden. Ihre Analyse gab folgende Resultate.

0,2541 Grm. Subst. gaben 0,6551 Grm. $CO_2$ und 0,2128 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2O$: |
|---|---|---|
| C = | 70,32 | 70,90 % |
| H = | 9,28 | 9,09 „ . |

Dem erhaltenen Nitrolanilid muss auf Grund der Analyse und nach seinen Eigenschaften die Formel



zukommen; mit Salzsäure bildet es das Salz

$$C_7H_{13}\begin{cases}=NOH\\ -NHC_6H_5.HCl\end{cases}$$

welches mit Kaliumnitrit in saurer Lösung die krystallinische Verbindung

$$C_7H_{13}\begin{cases}=NOH\\ -N(NO)C_6H_5\end{cases}$$

giebt und dadurch als ein secundäres Nitrolamin charakterisirt wird.

Beim Erhitzen des Chlorwasserstoffsalzes mit Salzsäure wird ein Ketoanilid gebildet; die Untersuchung dieser interessanten Verbindung wird in nächster Zeit beendet sein.

Das Nitrosat des gem-Methyläthylmethyläthylens.

Dieser Kohlenwasserstoff war aus dem Hexylenbromid

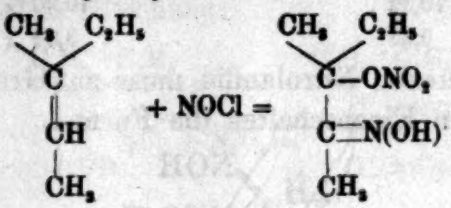
$$\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr—CHBr—CH_3$$

mit Zinkstaub und Alkohol bereitet. Zur Darstellung des Nitrosats wurden 4 Ccm. gem-Methyläthylmethyläthylen, 7 Ccm. Essigsäure, 6 Ccm. Amylnitrit und 4 Ccm. Salpetersäure genommen. Das, wie oben beschrieben, abgeschiedene krystallinische Nitrosat wurde mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Es schmolz unter Zersetzung bei 85° und hatte folgende Zusammensetzung.

0,1863 Grm. Subst. gaben 0,2812 Grm. $CO_2$ und 0,1164 Grm. $CO_2$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4$: |
|---|---|---|
| C = | 41,15 | 40,91 % |
| H = | 6,92 | 6,81 „. |

Nach den Ergebnissen der Analyse und nach seinen Eigenschaften ist das erhaltene Produkt ein Nitrosat, das aus dem gem-Methyläthylmethyläthylen nach der Gleichung



entstanden ist.

Um die Constitution des erhaltenen Nitrosates zu bestätigen, wurde es mit Alkohol und Anilin in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres, wie oben beschrieben, gereinigt. Die Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes des Nitrolanilides gab folgende Zahlen.

0,1920 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4126 Grm. $CO_2$ und 0,1374 Grm. $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2OHCl$: |
|---|---|---|
| C = | 58,64 | 59,38 % |
| H = | 7,96 | 7,83 „. |

Die freie Base wurde aus dem Salze mit Ammoniak gefällt; sie ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in grossen farblosen Prismen mit dem Schmelzp. 78°—79°.

Die Structurformeln des erhaltenen Nitrolanilides und seines Chlorhydrats sind folgende:

$$C_6H_{11}\begin{cases}NOH\\NHC_6H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_{11}\begin{cases}NOH\\NHC_6H_5.HCl\end{cases}.$$

Das Salz bildet mit Kaliumnitrit eine Nitrosoverbindung und mit concentrirter Salzsäure ein Ketoanilid. Die beiden letzten Verbindungen sind aus Mangel an Material nicht näher untersucht worden.

## Darstellung von Nitrosaten aus Aethylenkohlenwasserstoffen, die den Complex >C=CH— nicht enthalten.

Alle bis jetzt untersuchten Kohlenwasserstoffe hatten die Doppelbindung zwischen einem secundären und einem tertiären Kohlenstoffatome, d. h. enthielten den Complex >C=CH—, und, wie wir sahen, wurden in allen diesen Fällen krystallinische Nitrosate gebildet. Es war nun interessant, die Bildung von Nitrosaten auch bei Kohlenwasserstoffen, die andere Complexe: $C=CH_2$, $CH=CH$— und $CH=CH_2$ enthalten, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt.

Das Methylpropyläthylen, das aus dem secundären Hexyljodid dargestellt war, und, wie seine Constitution $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3$ zeigt, den Complex $-CH=CH-$ enthält, gab statt eines krystallinischen Nitrosates ein Oel von bläulicher Farbe, das schwerer als Wasser war und nach langem Aufbewahren in der Kälte nicht die geringste Neigung zur Krystallisation zeigte.

In Gemeinschaft mit A. A. Solonina wurde ferner die Bildung von Nitrosaten aus dem gem-Methyläthyläthylen und Isopropyläthylen, $(CH_3)(C_2H_5)C=CH_2$ und $(CH_3)_2CH—CH=CH_2$, die nach den Angaben von Wischniegradsky dargestellt waren, untersucht, und auch in diesen Fällen, statt krystallinischer Nitrosate, schwere Oele von bläulicher Farbe erhalten.

Aus dem bei 154°—156° siedenden Diamylen wurde unter denselben Bedingungen, durch Behandeln mit Amylnitrit und Salpetersäure, kein krystallinisches Nitrosat gewonnen.

Aus dem gem-Dimethylallylmalonsäureester aber, $(CH_3)_2C=CH—CH_2—CH(CO_2C_2H_5)_2$, der, wie durch die Reaction mit Nitrosylchlorid bewiesen ist, den Complex C=CH enthält, konnte ein bei 104°—105° schmelzendes krystallinisches Nitrosat dargestellt werden. Nach dem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure reducirte derselbe Fehling'sche Lösung, was für die Anwesenheit einer Isonitrosogruppe beweisend ist.

Betrachten wir die Bildung von Nitrosaten durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure aus organischen, eine Doppelbindung enthaltenden Verbindungen, so können wir auf Grund der beschriebenen Versuche schliessen, dass nur Aethylenkohlenwasserstoffe mit dem Complexe >C=CH— und wahrscheinlich auch solche mit dem Complexe >C=C< im Stande sein werden, krystallinische Nitrosate zu bilden. Obgleich für den letzten Fall noch keine entsprechende Versuche zur Darstellung von Nitrosaten nach der angegebenen Methode gemacht sind, kann auf Grund der Arbeit von Demianow „Ueber die Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Aethylenkohlenwasserstoffe“[1]) die Existenz eines krystallinischen Nitrosates des Tetramethyläthylens $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ angenommen werden. Unter verschiedenen anderen Produkten der Einwir-

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 28, 895.

wirkung von Salpetersäureanhydrid auf Tetramethyläthylen hat Demianow eine Substanz erhalten, die nach den von ihm beschriebenen Eigenschaften für ein Nitrosat angesehen werden muss.

Um aber über die Bildung von krystallinischen Nitrosaten aus Aethylenkohlenwasserstoffen mit dem Complexe >C=C< mit Zuversicht zu entscheiden, muss natürlich die Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf Tetramethylen und seine Homologen untersucht werden; diese Versuche werden auch zur Aufklärung des Einflusses, den verschiedene an den tertiären doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen liegende Alkylradicale auf die Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Nitrosate ausüben, beitragen.

Die Bildung eines krystallinischen Nitrosates aus dem gem-Dimethylallylmalonsäureester lässt voraussehen, dass auch verschiedene andere Klassen von organischen Verbindungen, die den Complex >C=CH enthalten, krystallinische Nitrosate geben werden.

Was endlich den Charakter der Produkte betrifft, die aus anderen Aethylenkohlenwasserstoffen, also mit den Complexen $CH=CH_2$, $CH=CH$ und $C=CH_2$, durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure entstehen, können wir augenblicklich darüber noch Nichts sagen. Vielleicht sind es Nitrosate, nur in flüssiger Form, vielleicht aber auch stickstoffhaltige Verbindungen mit anderen Eigenschaften; die Entscheidung dieser Frage wird unsere nächste Aufgabe sein. Ueber ihre mögliche Constitution können wir nicht einmal Vermuthungen aussprechen, denn das in der Litteratur vorhandene Material lässt gar keine Schlussfolgerungen und Verallgemeinerungen machen. Schon Wallach, als er sich mit der Aufklärung der Constitution der von ihm erhaltenen Nitrosate beschäftigte, hatte die Frage berührt[1]), weshalb die eine ungesättigte organische Verbindung sich nur mit $N_2O_4$, die andere sich nur mit $N_2O_3$ verbindet und weshalb bei der Einwirkung dieser Reagentien nicht in allen Fällen ausschliesslich Nitrosate und Nitrosite gebildet werden. So z. B. giebt das Anethol[2]) mit $N_2O_3$ ein krystalli-

[1]) Ann. Chem. 241, 309.
[2]) Ber. 18, 1845.

nisches Nitrosit $C_{10}H_{12}ON_2O_3$, während das Stilben[1]), welches eine eben solche Doppelbindung hat, mit $N_2O_4$ statt des Nitrosates einen krystallinischen Körper mit ganz anderen Functionen bildet.

Seit der Zeit ist die Entscheidung dieser Fragen wenig vorgerückt; der Grund dazu ist darin zu suchen, dass das Verhalten zu den erwähnten Reagentien bei den einfachsten organischen Verbindungen, die eine Doppelbindung enthalten — den Aethylenkohlenwasserstoffen, bis jetzt nicht bekannt ist.

Die Untersuchung der Produkte, welche sich durch die Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf Aethylenkohlenwasserstoffe mit verschiedenartiger Doppelbindung und verschiedenen Alkylradicalen bilden, wird uns das nothwendige Material liefern, das uns erlauben wird, die oben gestellten Fragen zu beantworten und vielleicht auch den Charakter der Doppelbindung in organischen Verbindungen näher kennen zu lernen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Academie.

---

[1]) Ber. 18, 2438.

# Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation;

von

A. Thiel.

Die Arrhenius'sche Theorie der Ionenspaltung hat uns die Erklärung für zahllose, den verschiedensten Gebieten der Chemie angehörende Thatsachen gebracht, sie hat uns auch verstehen gelehrt, warum die Neutralisationswärme aller „starken" Basen mit allen „starken" Säuren gleich sein muss, während „schwache" Basen und „schwache" Säuren in der Regel abweichende Neutralisationswärmen geben.

So nothwendig nun auch diese Thatsachen vom Standpunkte der jetzt herrschenden Theorie aus erscheinen, so hat W. Vaubel es doch für erforderlich gehalten, für die fraglichen Erscheinungen noch nach besonderen Gründen zu suchen, die er denn auch gefunden zu haben glaubt, und die er in einem anlässlich der Naturforscherversammlung in München gehaltenen Vortrage, sowie in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) bekannt gegeben hat.

Nach Vaubel haben wir es „bei Lösungen von Salzen mit folgenden Erscheinungen zu thun:

1. Vollständig elektrolytisch dissociirte Salze haben sich nach folgendem Vorgang gebildet (M = Metall):

$$\underbrace{M + OH} + \underbrace{Sre + H} = \underbrace{M + Sre} + H_2O.$$

2. Unvollständig oder gar nicht elektrolytisch dissociirte Salze zeigen nachstehendes Bild:

a) $\underbrace{M + OH} + \underbrace{Sre + H} = \underbrace{M + Sre} + H_2O,$

b) MOH + SreH bestehen unverändert neben einander."

Es ist mir leider nicht gelungen, aus den beiden Zeilen 2a) und 2b) einen für die Erklärung der Vorgänge, die sie

[1]) Chem. Ztg. 23, 764.

darstellen sollen, irgendwie brauchbaren Sinn herauszufinden; alle meine dahin gerichteten Versuche sind gleich denen mehrerer Fachgenossen, die ich darüber befragte, gescheitert. 2 b) ist eigentlich überhaupt keine Gleichung, sondern nur die eine Seite einer solchen. Ich glaube, dass es den Absichten ihres Urhebers noch am ehesten entspricht, wenn man sie zu der Gleichung

$$MOH + HSre = MOH + HSre$$

ergänzt.

2 a) ist die Gleichung für einen Neutralisationsvorgang, bei dem ein vollständig dissociirtes Salz entsteht; 2 b) stellt in der ursprünglichen Form ebenso, wie in der ergänzten, überhaupt keinen Neutralisationsvorgang dar.

Einzeln sind beide Gleichungen also für den Zweck, dem sie dienen sollen, d. h. zur Darstellung von Neutralisationsvorgängen, bei denen „unvollständig oder gar nicht elektrolytisch dissociirte Salze" entstehen, gar nicht zu brauchen.

Aber auch, wenn man sie combinirt, drücken sie keinen solchen Neutralisationsvorgang aus, bei dem Salze der oben genannten Art entstehen; mir ist es wenigstens nicht gelungen, unter den sich ergebenden Reactionsprodukten ein theilweise oder ein gar nicht dissociirtes Salz herauszufinden.

Für alle „starken" d. h. praktisch vollständig dissociirten Säuren und Basen, ist, was uns nach der jetzt herrschenden Theorie selbstverständlich erscheint, die Neutralisationswärme nahezu constant, und zwar wurde dafür der Werth 137—138 $k$ ($k = 100$ Grm.-cal.) gefunden.

Die Grösse dieser Zahl thermochemisch abzuleiten, ist nun das eine Ziel, das Vaubel in seiner Arbeit erreicht zu haben glaubt. Dabei legt er aber seinen Berechnungen die ganz irrthümliche Annahme zu Grunde, dass bei der Vereinigung von H mit OH′ die Hälfte der Wärmetönung auftritt, die sich aus der Vereinigung der „Ionen O und $H_2$" ergiebt.

Abgesehen davon, dass Vaubel mit seiner Annahme von $H_2$-Ionen wohl allein dasteht, muss es als ein bedenklicher Fehler bezeichnet werden, wenn er behauptet, dass, wenn erst

die eine und dann die andere Valenz gesättigt wird, dabei dieselbe Wärmetönung auftritt.

Als Belege dafür lassen sich die verschiedenartigsten Fälle anführen.

So giebt[1])

$$P + 3Cl = PCl_3 + 755\ k \text{ oder } 3 \times 252\ k,$$
$$PCl_3 + 2Cl = PCl_5 + 297\ k \text{ oder } 2 \times 149\ k.$$

Ferner, wenn wir im Benzol die Wasserstoffatome nacheinander substituiren, so können sich diese, obwohl an sich gleichwerthig, ganz verschieden verhalten.[2])

Orthodichlorbenzol hat die Bildungswärme 360 *k*,
Perchlorbenzol „ „ „ 651 *k*.

Da nun für Benzol die Bildungswärme — 91 *k* beträgt, so entfallen auf die Substitution der ersten beiden Wasserstoffatome 451 *k*, auf die aller sechs aber nur 742 *k*, d. h. nicht einmal doppelt, geschweige denn dreimal so viel.

Auf ganz analoge Verhältnisse stossen wir bei stufenweiser Hydratisirung von Salzen.

KOH[3]) nimmt z. B. das erste Molekül $H_2O$ mit stärkerer Wärmeentwicklung auf, als das zweite.

Aehnlich verhalten sich auch u. a.

$SrCl_2$[4]) und $MgSO_4$[5]).

Bei letzterem giebt die Bindung des

ersten $H_2O$ — 68,1 k,
zweiten $H_2O$ — 23,4 *k*,

während bei den folgenden 5 sich bald grössere, bald ähnliche Werthe ergeben, wie für das 2. $H_2O$.

Schliesslich begegnen wir derartigen Erscheinungen auch bei der schrittweisen Neutralisation mehrbasischer Säuren.[6])

Bei Schwefelsäure z. B. sind die betreffenden Zahlen für das

erste Aequivalent Base . . 146 *k*,
zweite Aequivalent Base . . 164 *k*,

---

[1]) Ostwald, L. d. Allg. Chem. 1893, II, 1, 159—160.
[2]) Ostwald, ibid. S. 451.
[3]) Ostwald, ibid. S. 217.
[4]) Ostwald, ibid. S. 264.
[5]) Ostwald, ibid. S. 276.
[6]) Ostwald, ibid. S. 188 ff.

während wir bei der schwefligen Säure umgekehrt die Werthe 159 *k* und 131 *k* beobachten können.

Der Verfasser lässt nun aber diese bekannten Thatsachen unberücksichtigt. Er macht weiterhin die Annahme, dass die Vereinigung der „Ionen O und $H_2$" zu Wasser eine Wärmetönung von 683 *k* ergiebt.

Diese Zahl ist jedoch lediglich die Verbrennungswärme eines Moleküls gasförmigen Wasserstoffs mit gasförmigem Sauerstoff zu Wasser von 16°[1]), hat also augenscheinlich mit der Bildungswärme des Wassers aus den „Ionen O und $H_2$" gar nichts zu thun.

Indem der Verfasser überhaupt keine Unterschiede macht zwischen ungeladenem und ionisirtem Wasserstoff, Sauerstoff und Hydroxyl, kommt er zu dem handgreiflich falschen Resultate, dass bei der Vereinigung von $H^{\cdot}$ mit $OH'$ eigentlich $\frac{683}{2}$, also etwa 341 *k*, auftreten müssten, während nur 137 *k* bis 138 *k* beobachtet wurden.

Um diesen aus nicht nur willkürlichen, sondern sogar durchaus unzulässigen Voraussetzungen hergeleiteten Widerspruch zu „erklären", lässt er Wassercomplexe von der Grösse $(H_2O)_6$, die er im flüssigen Wasser glaubt annehmen zu sollen[2]), sich an den Vorgängen der Dissociation und Neutralisation betheiligen, und zieht ausserdem noch die von ihm aufgestellte Theorie zur Hilfeleistung herbei, dass „die Kraft, mit der die Moleküle bezw. Molekularcomplexe in flüssigen Körpern zusammengehalten werden, in directem Verhältniss zum Atom- resp. Molekulargewicht stehen; durch Multiplication mit 1,122 erhält man dann die Anzahl der Kalorien, welche nöthig sind, um die anziehende Kraft des betreffenden Atoms und Moleküls zu überwinden."

Ohne auf diese Hypothese einzugehen, muss ich constatiren, dass Vaubel bei ihrer Verwendung ein erheblicher Rechenfehler[3]) passirt ist.

---

[1]) V. v. Richter's Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1899, S. 97.

[2]) Dies. Journ. [2] 55, 542; 57, 337.

[3]) Dass W. Vaubel in seiner Rechenweise auch sonst in bedenklicher Weise vom Unglück verfolgt wird, zeigt eine kurze Betrachtung seiner Abhandlung: „Das Stickstoffatom". Giessen 1891.

Vaubel setzt Complexe von der Grösse $(H_2O)_6$ voraus. Nehmen wir nun an, dass die Kraft, mit der je ein Molekül von jedem anderen angezogen wird, $a$ sei, so ist die Kraft, welche erforderlich ist, um ein Molekül von den anderen fünf loszureissen, dann $5a$. Da dieser Werth für jedes der sechs Moleküle gilt, ergiebt sich für die Kraft, welche nöthig ist, um den Complex $(H_2O)_6$ in einzelne Moleküle gleichzeitig zu zerreissen, $6 \cdot 5a$, oder, da unter den zwischen den Molekülen herrschenden Anziehungskräften immer je zwei identisch sind

---

Gleich das erste Rechenresultat, welches Vaubel hier angiebt, ist falsch; denn er vergisst die $\sqrt{2}$, welche im Ausdrucke für das Volum des regulären Tetraëders vorkommt. Dieser falsche Ausdruck ist die Grundlage für die weitere Berechnung, deren Resultate mit der Grundlage natürlich falsch werden. Aber nicht nur die Grundlage ist falsch, sondern auf der falschen Grundlage wird falsch weitergerechnet, leider ohne dass sich die Fehler gegenseitig unschädlich machen.

In dem interessanten Schwalbenschwanzstickstoffatom nimmt Vaubel, wie aus Text und Figuren hervorgeht, nur zweierlei Kanten an, nämlich 7 solche, die gleich der Kante des Kohlenstofftetraïders sind, und noch 2 andere, unter sich gleiche.

Eine Revision seiner Rechnungen führt nun aber zu recht bemerkenswerthen Resultaten.

1. Die Seite $AD$ (Fig. 3) ist keinesfalls $= 1{,}732 = \sqrt{3}$, sondern $= 1{,}61$, wie eine einfache stereometrische Betrachtung ergiebt.

1 a. Selbst wenn man mit Vaubel $V_c = \frac{1}{12}$ setzt, ist $AD = 1{,}38$, nicht $= 1{,}732$.

Der Körper, den Vaubel annimmt und zeichnet, kann daher auch nicht zur Bindung p-ständiger C-Atome dienen, da diese Forderung für $AD$ den Werth 1,732 bedingt (Figg. 1, 19, 21).

2. Ein Körper, der allen Bedingungen Vaubel's genügt, nämlich

I. $V = \frac{7}{72}\sqrt{2}$ resp. $\frac{7}{72}$,

II. Alle Kanten $= a = 1 =$ der Kante des C-Tetraëders, ausser zweien,

III. letztere beiden $= \sqrt{3} = 1{,}732$.

IV. Der Flächenwinkel des C-Tetraëders gleich dem einspringenden Flächenwinkel am N-Schwalbenschwanz ($2\varphi$), sodass ctg $\varphi = \sqrt{2}$ ist,

existirt gar nicht.

Es sind vielmehr folgende 5 Fälle möglich:

a) Gegeben $AD = 1{,}732$, dann ist $V$ falsch und $\varphi$ falsch,

b) $V = \frac{7}{72}\sqrt{2}\left(\text{resp. } \frac{7}{72}\right)$, dann ist

(da es gleichgültig ist, ob Molekül $A$ von Molekül $B$ angezogen wird, oder umgekehrt), der Werth $15\,a$.

Zu demselben Resultate kommen wir, wenn wir die Trennung schrittweise vornehmen. Die Ablösung des ersten Moleküls erfordert, wie schon gesagt, $5\,a$, die des zweiten von den nun noch vorhandenen vier anderen $4\,a$, die des dritten $3\,a$, des vierten $2\,a$, des vorletzten $a$ und des letzten 0. Das macht zusammen wieder $(5+4+3+2+1)\,a = 15\,a$.

Etwas Anderes wäre es, wenn am Complexe $(H_2O)_6$ noch ein Salzrest sässe, dessen Gewicht gegenüber dem des $(H_2O)_6$ sehr gross wäre; dann würde zur Losreissung des ersten $H_2O$ angenähert dieselbe Kraft erforderlich sein, wie für die der folgenden, da sich bei jeder einzelnen Trennung die Grösse und demnach der Zusammenhalt des Gesammtcomplexes praktisch nicht ändern würde. Dieser Fall kommt aber für Vaubel's Rechnungen nicht in Betracht.

In unserem Falle beträgt die zur Ablösung des ersten Moleküls erforderliche Kraft $5\,a$, d. i. $^1/_3$ derjenigen, welche

---

α) $\varphi$ richtig und $AD$ falsch (= 1,61 resp. 1,38),

β) $AD$ richtig und $\varphi$ falsch;

c) ctg $\varphi = \sqrt{2}$, dann ist

α) $V = \frac{7}{72}\sqrt{2}\left(\text{resp. } \frac{7}{12}\right)$ und $AD$ falsch (= 1,61 resp. 1,38) s. bα,

β) $AD$ richtig = 1,732, dann widerspricht das den Existenzbedingungen des Körpers, da bei $AD$ richtig $\varphi$ und $V$ falsch sein müssen, s. a).

Folgerung: Vaubel's Stickstoffatom leistet in seiner Schwalbenschwanzform nicht das, was der eigentliche Zweck der ganzen Construction ist.

Neuerdings scheint übrigens Vaubel wenigstens auf einen Theil seiner Rechenfehler aufmerksam gemacht worden zu sein, denn er giebt jetzt (W. Vaubel: „Stereochemische Forschungen" I, 2, 16, München 1899) das Volum des Kohlenstofftetraëders richtig an. Der Stickstoffschwalbenschwanz oder Schwalbenschwanzstickstoff hat inzwischen auch zwei neue Kanten (1,090 statt 1,000) bekommen; im übrigen wird das interessante Gebilde mit dem Kohlenstoffatom und anderen dem unangenehmen Nachberechnetwerden entzogen durch die Annahme, dass seine Begrenzungselemente (Kanten und Flächen) „mehr oder weniger" gekrümmt seien Der mathematisch strengen Controlle hat sich das Stickstoffatom hiermit glücklich entzogen, es hat Schutz gefunden unter den schillernden Fittigen einer frei waltenden Phantasie.

den ganzen Complex $(H_2O)_6$ zusammenhält, während Vaubel dafür irrthümlich den Werth $^1/_6$ annimmt, womit er weiter operirt.

Er denkt sich nun den Vorgang der elektrolytischen Dissociation folgendermaassen verlaufend:

$$MOH + 6H_2O = M \,.\, H_2O + OH.5H_2O$$
$$HSre + 6H_2O = Sre.5H_2O + H.H_2O$$

mit dem Zusatze:

„Dieser Zustand ist kein stabiler, sondern giebt nur den Durchschnitt aller Schwingungsphasen wieder."

Bei der Neutralisation giebt:

$$OH.5H_2O + H.H_2O = (H_2O)_6 + {}^1/_6\,(H_2O)_6,$$

während $M.H_2O$ und $Sre.5H_2O$ bei der Ziehung der thermochemischen Bilanz von der Bildfläche verschwunden sind.

Im Uebrigen berechnet er:

$$\begin{aligned} (H_2O)_5.H_2O &= (H_2O)_6 + 121{,}3\ k\ ^1) \\ H.OH &= H_2O + 20{,}2\ k\ ^2) \\ H_2O &= {}^1/_6(H_2O)_6 + 121{,}3\ k\ ^3) \\ &\text{zusammen } 262{,}8\ k. \end{aligned}$$

Ferner:

$$\begin{aligned} H \text{ von } H_2O\ ^4) &= -\ 21{,}32\ k \\ OH \text{ von } 5H_2O &= -\ 120{,}05\ k \\ &\text{zusammen } -\ 141{,}37\ k. \end{aligned}$$

Als Gesammtresultat ergeben sich also $262{,}80 - 141{,}37\ k = 121{,}43\ k$ (nach Vaubel $121{,}1\ k$ [?]).

---

[1]) Die Zahl 121,3 ergiebt sich als $\frac{1}{6}\cdot 726$, nämlich als $^1/_6$ der Kraft, welche $(H_2O)_6$ zusammenhält; nach Vaubel's Annahmen kann ich diese letztere aber nur zu $18\cdot 6\cdot 1{,}122 = 121{,}2$ berechnen, wovon $\frac{1}{6} = 20{,}2$ sein würde.

[2]) Obwohl Vaubel keine Ladungen schreibt, lässt alles, was vorangegangen ist, darauf schliessen, dass er Ionen meint, obwohl er diese wie Atome oder Moleküle behandelt. Durch seine meist mehr als eindeutige Schreibweise wird das Verständniss dessen, was er im Grunde meint, sehr erschwert.

[3]) Offenbar in Folge Bildung anderweitiger Complexe $(H_2O)_6$.

[4]) Diese Zahlen kann man mit Hülfe folgender Rechnungen finden:

$$H \text{ von } H_2O = -\frac{[H + H_2O]}{[H + OH]}\cdot 20{,}20 = -\frac{19}{18}\cdot 20{,}20 = -21{,}32\ k$$

(wo 20,20 den Werth $[H + OH]\cdot 1{,}122 = 18\cdot 1{,}122$, d. h. den Zusammenhalt des $H_2O$-Moleküls bedeutet).

$$OH \text{ von } 5H_2O = -\frac{[OH + 5H_2O]}{[H_2O + 5H_2O]}\cdot 121{,}3 = -\frac{107}{108}\cdot 121{,}3 = -120{,}14.$$

Vaubel nimmt nun noch an, dass das an $H_2O$ gebundene H fortwährend von einem $H_2O$ zum anderen schwingt, was so oft geschieht, dass es sich den grössten Theil der Zeit freiester Ungebundenheit erfreut. Das OH führt kein solches Vagabundenleben; es wechselt zwar unter den $5H_2O$ desselben Complexes die Bindungen, bleibt dem Complexe selbst aber treu. Solche Annahmen sind jedenfalls durchaus willkürlich und nur Geschmackssache, mit ihrer Hülfe gelingt es aber Vaubel, die Zahl 21,32 aus der Rechnung herauszuschaffen, sodass der Rest von 142,40 *k* der Neutralisationswärme von 137 *k* — 138 *k* ja in der That genügend nahe kommt!

Mit einigem Geschick und genügender Phantasie könnte man natürlich auch jeder anderen Zahl genügend nahe kommen.

Seine Betrachtungen über die Neutralisationswärme führen Vaubel weiterhin noch auf die Frage, was eigentlich aus den Ladungen der H- und OH-Ionen bei der Neutralisation wird.

Jeder, der unbefangen den Anfang seiner Arbeit liest, wird bestimmt annehmen, dass Vaubel sich in diesem Punkte der allgemein gültigen Ansicht anschliesst. Dem ist aber nicht so. Er spricht sich vielmehr darüber folgendermaassen aus:

„Die elektrische Ladung der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen muss bei der Neutralisation auf die Metall- und Säure-Ionen übergehen. Demgemäss muss auch die zur Zersetzung von Salzen nöthige Spannung diejenige der entsprechenden Säuren und Basen überragen."

Ohne näher auf diese Hypothese eingehen zu wollen, muss ich kurz bemerken, dass sie der Erscheinung, die sie erklären soll, direct widerspricht; denn nach dieser Hypothese sollte in Folge der grösseren Dichte der elektrischen Ladung das Gegentheil der Fall sein, wie man aus dem Beispiele der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen ersehen kann, von denen die ersteren die niedere Zersetzungsspannung aufweisen.

Ferner ergiebt sich die Nothwendigkeit der sehr willkürlichen, zu unerfreulichen Complicationen führenden Annahme, dass z. B. das Na-Ion in einer NaCl-Lösung eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit hat, als in Natronlauge, da es sonst in Folge des Transportes grösserer Elektricitäts-

mengen eine höhere Leitfähigkeit bewirken würde, als beobachtet.

Schliesslich möchte ich noch auf die überraschende Perspective hinweisen, beim Behandeln von $Pb(OH)_2$ mit $HNO_3$ eine Lösung zu erhalten, die nur Pb $\cdots$ und $NO_3''$ (!) enthielte.

Interessanter ist jedoch noch, wie Vaubel die höhere Zersetzungsspannung der Neutralsalze aus thermochemischen Daten berechnet.

Sie liegt etwa 0,53 Volt[1]) höher, als die der entsprechenden Säuren. Die Differenz 0,53 repräsentirt nach Vaubel die Grösse der Ladungen, die vor der Neutralisation an H und OH hafteten und nun an die übrig gebliebenen Ionen gewandert sind.

Er berechnet diesen Werth folgendermaassen:

Die Bildungswärme für $H_2O$ aus den „Ionen" O und $H_2$, die 683 *k* beträgt, setzt sich zusammen aus den Wärmetönungen:

| | |
|---|---|
| $H_2O$ zu $^1/_6 (H_2O)_6$ | = 121,3 *k* |
| H . OH zu $H_2O$ | = 20,2 *k* |
| Restbetrag | = 541,5 *k* |
| zusammen | 683,0 *k*. |

Der Rest von 541,5 *k* entfällt also nach Vaubel auf die Ladungen der „Ionen" O und $H_2$. Da nun aber bei der Neutralisation bereits die Ionen $H^{\cdot}$ und $OH'$ vorliegen, so ist die Hälfte[2]) von 541,5 *k* = 270,75 *k* eben der Betrag, der auf die Ladungen von $H^{\cdot}$ und $OH'$ entfällt.

Diese Grösse stimmt für Vaubel mit dem Wärmeäquivalent für die zur Abscheidung eines Grammäquivalentes Sauerstoff bei der Zersetzungsspannung von 0,59 Volt nöthige Elektricitätsmenge, d. h. $2 \cdot 96540 \cdot 0{,}59 \cdot 0{,}24104 = 274{,}59$ *k*, ebenso gut überein, wie die oben genannte Differenz 0,53 Volt mit der Zersetzungsspannung für den Sauerstoff, die 0,59 beträgt.

[1]) In einem Referate über Vaubel's Arbeit im Chem. Centralbl. 70, II, 817, war die im Original stehende Abkürzung V. consequent mit Vol. interpretirt. Der Herr Referent hat diese Daten anscheinend als Volumangaben aufgefasst.

[2]) Da das erste H bereits mit dem O verbunden, die Hälfte der überhaupt entstehenden Wärme also nach Vaubel bereits abgegeben ist.

Er nimmt daher an, dass die 270,75 *k* in Gestalt elektrischer Ladungen auf M· und Sre′ übergehen, und damit hat er die Differenz 0,53 berechnet!

Durch diese Betrachtungen, die Vaubel demnächst auch stereochemisch darlegen wird, will er folgende Punkte erklärt haben:

1. „Die Constanz der Neutralisationswärmen;
2. Die Differenz zwischen der Zersetzungsspannung der wasserzersetzenden Salze und Säuren;
3. Die Grösse derselben, sowie die sich hieraus ergebenden Folgerungen hinsichtlich der chemischen Affinität."

Jedenfalls lässt die Arbeit in Bezug auf Geschick, Zahlendaten verschiedenster Art in ursächlichen Zusammenhang zu bringen, nichts zu wünschen übrig; eine andere Frage aber ist es, ob unsere Wissenschaft durch derartige Rechenübungen gefördert wird.

Clausthal, November 1899.

---

## Nachtrag bei der Correctur.

Nach Drucklegung vorstehender Abhandlung erhalte ich Kenntniss von einer neuen Publikation W. Vaubel's[1]) „Ueber die chemische Affinität", worin er u. a. seinem Bedauern darüber Ausdruck giebt, dass ihm in der besprochenen Veröffentlichung ein Irrthum passirt sei: Er habe als zur Abscheidung von 1 Grm. Wasserstoff und 8 Grm. Sauerstoff erforderlich $2 \times 96540$ Coulombs angegeben, während der betr. Werth in Wirklichkeit nur die Hälfte (!) betrage. Er fügt dieser Erklärung noch hinzu: „Die betreffenden Werthe stimmten zu gut (!) mit der von mir gebrachten Theorie und veranlassten mich zur weiteren Bearbeitung. Insofern hat dieses Versehen auch wieder seinen Nutzen gehabt für mich, indem es mir die betreffenden Schwierigkeiten geringer erscheinen liess." Richtiger wäre es wohl, zu sagen, dass Vaubel's Theorie damals „zu gut" mit den berechneten Werthen stimmte. Hoffentlich stimmt sie nun auch mit den wirklichen (halb so grossen!!) Werthen noch genügend. Die Trefflichkeit der Vaubel'schen Theorieen konnte in der That nicht schlagender nachgewiesen werden, als dass sie sich Irrthümern von 100 % ohne weiteres anpassen. Der aus dem untergelaufenen Fehler gezogene Nutzen dürfte demnach nicht nur ein rein persönlicher sein.

Clausthal, den 24. Februar 1900.

---

[1]) Chem. Ztg. 24, 35.

# Ueber das Japanwachs;

von

A. C. Geitel und G. van der Want.

Louis E. Eberhardt[1]) veröffentlichte 1888 eine Abhandlung: Ueber den Japantalg. Dieselbe enthält ausser interessanten technischen und statistischen Mittheilungen eine vollständige Zusammenstellung der Litteratur des Japanwachses, auf welche wir hier nur verweisen wollen, und am Schlusse der Arbeit finden sich die Resultate wie folgt zusammengestellt:

1. Japantalg besteht in der Hauptsache aus Palmitin.

2. Die feste Fettsäure, welche Buri's[2]) Untersuchungen vermuthen liess, ist nur Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt durch die Beimengung einer der Oxalsäurereihe angehörigen Säure erhöht (besser erniedrigt) ist. Wahrscheinlich entspricht diese Säure der Formel $C_{18}H_{36}(COOH)_2$.

3. Anwesenheit von Isobuttersäure.

4. Anwesenheit von Oelsäure in geringer Menge entweder aus den Cotyledonen der Rhus-Früchte oder von Perillaöl herrührend.

5. Unverseifbare Antheile von weicher, vaselineartiger Beschaffenheit.

6. Abwesenheit anderer Fettsäuren als Isobuttersäure und Palmitinsäure.

Die bei Wiederholung obiger Untersuchung von uns erhaltenen Resultate theilen wir im Folgenden mit. Wir benutzten eine möglichst reine hellfarbige Handelswaare, in viereckigen Kuchen vorkommend und mit den charakteristischen weissen Auswitterungen überzogen. Die Constanten der einzelnen Kuchen zeigten grosse Schwankungen; es lagen die Säurezahlen zwischen 21,7 und 32,6, die Verseifungszahlen zwischen 217,5 und 237,5; die Jodzahl war 8,3—8,5, und die Menge des Unverseifbaren betrug 1,48%—1,63%. An zwei Mustern wurde Gesammtfettsäure, unlösliche Fettsäure und aus der Differenz lösliche Fettsäure bestimmt und dabei ge-

[1]) Eberhardt, Inaug.-Diss., Strassburg 1888.

[2]) Archiv Pharm. 214, 403, 1879.

funden: 96,58%, 90,62%, 5,96% bezw. 95,92%, 90,66%, 4,66%.

Zur Darstellung einer grösseren Menge unlöslicher Fettsäuren wurde je ein Kilo Wachs mit einem Kilo Kalilauge von 40° Bé unter Hinzufügen von einem Liter Alkohol verseift. Hierbei trat regelmässig Oenantholgeruch auf. Aus der gebildeten Seife wurden die Fettsäuren durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, nachdem zuvor der Alkohol abgetrieben war. Die unter den bräunlich gefärbten Fettsäuren stehende wässrige Flüssigkeit diente nach Filtration in der Wärme zur Darstellung der löslichen Fettsäuren und des Glycerins. Zu gleichem Zweck wurde das Waschwasser der unlöslichen Fettsäuren verwendet.

Die durch Ausschütteln mit Aether dargestellten löslichen Fettsäuren waren von schmalzähnlicher Consistenz, nur in viel Wasser vollkommen löslich; die Alkalisalze sind leicht — die Baryum- und Calciumsalze schwer löslich. Ein aus dem Natronsalze dargestelltes schmieriges grünes Kupfersalz lieferte nach dem Trocknen 32,3% CuO. Korksaures Kupfer, $C_8H_{12}O_4Cu$, würde 33,6% erfordern. Die directe Titration ergab bei einer Säurezahl von 345,2 ein mittleres Mol.-Gew. von 162. Man hat es hier vermuthlich mit einem Fettsäuregemenge zu thun, welches seine Entstehung einer mit starken Oxydationsmitteln erzielten Bleichung des Wachses zu danken hat, wobei Oxydationsprodukte entstehen, die durch Kalilauge unter Oenantholabspaltung niedere Fettsäuren liefern.

Das aus den eingedampften glycerinhaltigen Flüssigkeiten durch Alkoholäther dargestellte noch stark gefärbte Glycerin lieferte durch Destillation bei 20 Mm. und 184,5° ein vollkommen farbloses Produkt, dessen spec. Gew. bei 15° zu 1,2658 gefunden wurde, welches also reines Glycerin war. Das Japanwachs ist somit kein eigentliches Wachs und wird nach Eberhardt besser Japantalg genannt.

Die filtrirten unlöslichen Fettsäuren ergaben Säurezahlen zwischen 212,2 und 215,7, entsprechend einem Mol.-Gew. 262 bis 263, und eine Jodzahl von 10,6. Je 85 Grm. dieser Fettsäuren wurden in 2 Liter Alkohol gelöst und in sechs Fractionen mit Magnesiumacetat heiss gefällt. Die aus diesen isolirten Fettsäuren hatten folgende Schmelzpunkte: 62,5°, 66°,

57°, 59°, 57°, 57°. Gleiche Fractionen mehrerer Operationen wurden vereinigt und weiter fractionirt, bis schliesslich eine bei 117° schmelzende Säure, die wir im Folgenden Japansäure nennen, Palmitinsäure und durch unverseifbare Stoffe verunreinigte Oelsäure resultirte. Die beiden ersteren lassen sich von der ihnen energisch anhaftenden braunen Färbung leicht durch Umkrystallisiren aus Chloroform befreien.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf ein etwaiges Auftreten von Stearin- und Arachinsäure gerichtet; keine von beiden wurde gefunden; wohl aber kann das bei Anwendung möglichst wasserfreier alkoholischer Kalilauge zur Titration der Wachsfettsäuren bei Abkühlung ausfallende Kaliumsalz der Japansäure leicht zur Verwechslung mit Arachinsäure Veranlassung geben. Diese Thatsachen sind in Uebereinstimmung mit Eberhardt's Angaben und es ist erklärlich, dass die Methode von Hehner und Mitchell[1]) zur Bestimmung der Stearinsäure bei Japanwachsfettsäuren fehlschlug.

Durch fractionirte Destillation der Fettsäuren bei möglichst geringem Druck im Vacuum erhielten wir als Destillat eine krystallinische Masse, deren Säurezahl 213—216, deren Mol.-Gew. 260—263 war bei einem Schmelzpunkt von 60°—60,5°. Neben Palmitinsäure und geringer Menge Oelsäure fanden wir darin einen bei 80°—82° schmelzenden wachsähnlichen Körper, auf welchen wir zurückkommen.

Der Destillationsrückstand, eine dunkelbraune, spröde Masse, schmolz bei 95° und hatte die ungewöhnlich hohe Säurezahl 286,7. Nach einigen Vorversuchen gelang es, durch Aufkochen mit Eisessig und Verdünnen mit heissem Wasser bis zur eintretenden Trübung nach einander einzelne Fractionen zu erhalten mit folgenden Schmelzpunkten: 75° — 102° — 112° — 112° — 111°. Unter Verwerfung der ersten und nach nochmaliger Behandlung der anderen mit Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 115°—116°; Umkrystallisiren aus Chloroform brachte ihn auf 117,5°.

Aus dem Destillationsrückstande hinterblieb ein zäher brauner Körper, der in den meisten Lösungsmitteln nur äusserst schwer löslich war. Von seiner weiteren Untersuchung sahen wir ab.

[1]) Journ. Amer. chem. soc. 19, 32.

Aus annähernd reiner Japansäure (108,5°), deren Säurezahl 182,9, wurde das Kaliumsalz dargestellt, dieses umkrystallisirt und seine Löslichkeit in 95 procent. Alkohol bestimmt. Derselbe nahm bei 26° pro 100 Ccm. 0,1345 Grm. auf, während für Kaliumpalmitat in ähnlicher Weise 1,136 Grm. bei 22° gefunden wurden. Hierauf begründeten wir eine ziemlich bequeme Darstellungsweise der Japansäure.

10procent. Fettsäurelösungen in 95procent. Alkohol wurden heiss mit möglichst wasserfreiem alkoholischem Kali neutralisirt, dann langsam in grossen Wasserbädern abgekühlt und durch Büchner'sche Filter, mit Wasser von bestimmter Temperatur umgeben, filtrirt. Die auf dem Filter verbleibenden Kaliumsalze lieferten durch Zersetzung mit Salzsäure Fettsäuren, deren Schmelzpunkte 104,5° – 106,5° – 107° – 112°/113° – 114°/115° waren, wenn bei 50° — 52° — 53° – 56°—62° filtrirt wurde. Auf diese Weise erhielten wir Material genug, um die Eigenschaften der Japansäure festzustellen. Dieselbe bildet, aus Alkohol oder Chloroform krystallisirt, feine weisse Blättchen, die bei 117,7°—117,9° schmelzen. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schwerer als Wasser.

3,0960 Grm. verbrauchten zur Neutralisation 933,3 Milligrm. KOH, entsprechend einer Säurezahl von 301,4 oder einem Mol.-Gew. 185,8.

3,1585 Grm. ergaben in gleicher Weise 947,5 Milligrm. KOH bezw. 299,9 und Mol.-Gew. 186,7.

Bei Behandlung mit Hübl'scher Jodlösung wurden nur Spuren Jod aufgenommen; die Säure ist somit eine gesättigte.

Die acetylirte Fettsäure zeigte neben einer Säurezahl von 303,1 eine Aetherzahl von 7,3, sicherlich in Folge geringer Anhydridbildung. Es enthält die Japansäure demnach keine Hydroxylgruppen. Bei 115°—120° lässt sie sich ohne Gewichtsverlust trocknen. Bei 150° verloren 1,3725 Grm. in $2^1/_2$ Stunden bereits 0,0160 Grm.; wurde aber die Temperatur auf 200° gesteigert, so betrug nach $1^1/_2$ Stunde der Verlust bereits 12,4%. Da gleichzeitig die Säurezahl des Produktes abgenommen, da also Anhydridbildung stattgefunden, so hatte man es wahrscheinlich mit einer mehrbasischen Säure zu thun. Um hier eine Entscheidung zu treffen, bestimmten wir das Mol.-Gew. nach der Siedemethode.

In 24,8850 Grm. Eisessig brachten 1,1435 Grm. bez. 2,2025 Grm. Siedepunktserhöhungen von 0,300° bezw. 0,515° hervor. Das Mol.-Gew. ergiebt sich hieraus zu 387 und 434.

In 24,8045 Grm. Eisessig ergaben 1,0770 Grm. bezw. 2,0445 Grm. die Erhöhungen 0,263° bezw. 0,518° und daraus die Mol.-Gew. 418 und 402.

Bei diesen Versuchen liess sich die Ausscheidung einer geringen Säuremenge an der Flüssigkeitsgrenze im Siedeapparate nicht vermeiden; die in Rechnung gestellte Säuremenge ist daher etwas zu gross und damit das Mol.-Gew. zu hoch.

Bessere Resultate ergab Alkohol.

In 20,1310 Grm. desselben brachten 1,3225 Grm. bezw. 2,3020 Grm. Erhöhungen von 0,2075° bezw. 0,3600° zu Wege, woraus sich das Mol.-Gew. 364 und 365 ergiebt.

Das durch Titration gefundene Mol.-Gew. 186,2 würde zu verdoppeln sein, d. h. 370 werden müssen, um mit dem nach der Siedemethode gefundenen in Einklang zu kommen, und der Japansäure käme die Formel $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ zu. Die von Eberhardt aufgestellte Formel $C_{20}H_{38}O_4$ — Mol.-Gew. 342 — entspricht obigen Thatsachen nicht und ist somit zu verwerfen.

Von dem durch directe Sättigung der Säure mit alkoholischem Kali dargestellten Kaliumsalz erhielten wir durch Abrauchen mit Schwefelsäure statt der berechneten 39,01 % 39,6 % $K_2SO_4$.

Von den aus dem Kaliumsalz dargestellten Salzen des Magnesiums und Baryums ergab ersteres statt der berechneten 10,20 % 10,24 % MgO, letzteres statt der berechneten 46,1 % 47,3 % $BaSO_4$. Auch diese Zahlen sind also in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{20}H_{40}(COOH)_2$.

Wie oben erwähnt, betrug der Gewichtsverlust beim Erhitzen der Japansäure auf 200° 12,4 %; da zur Anhydridbildung aber bereits 4,86 % ausreichen, so lag die Vermuthung nahe, dass bei dieser Temperatur bereits Kohlensäure abgespalten wird. Durch Erhitzen von 15 Grm. der Säure in einem Fractionirkölbchen in einem Metallbade unter Hindurchsaugen eines feinen Stromes kohlensäurefreier Luft und unter Einschalten einer mit Barytwasser gefüllten Vorlage, liess sich die noch unter 200° eintretende Kohlensäureabspaltung deutlich nachweisen. Der Apparat wurde nun kräftig evacuirt und

das Erhitzen einige Zeit fortgesetzt, bis es wegen eines sich im kälteren Theile absetzenden weissen Sublimates unterbrochen werden musste. Dieses sowohl wie der Kolbeninhalt zeigten nur noch sehr geringe Löslichkeit in Alkohol und eine niedrigere Säurezahl. Durch Auskochen der zuvor gepulverten spröden Masse mit alkoholischem Kali und Umkrystallisiren aus grossen Mengen heissen Alkohols erhielten wir feine Nadeln von 82°—83° Schmelzpunkt (vgl. S. 153). Unter Berücksichtigung ihres Entstehens, glauben wir denselben die Formel: $C_{20}H_{40} \equiv CO$ geben zu müssen:

$$C_{20}H_{40}(COOH)_2 = C_{20}H_{40}(CO)_2O + H_2O,$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_{20}CO \\ | \\ C_{10}H_{20}CO \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ | \\ C_{10}H_{20} \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2.$$

Dieses dem Suberon ähnliche Keton würde 81,81% C und 12,97% H erfordern. Eberhardt, welcher den Körper auch isolirte und untersuchte, fand:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 81,03 | 80,61 | 81,13 % |
| H | 12,05 | 12,33 | 12,25 „ . |

Die Japansäure dürfte demnach der Bernsteinsäurereihe angehören.

Schliesslich haben wir noch versucht in Erfahrung zu bringen, in welcher Form die Japansäure im Japanwachse vorkommt. Nachdem dasselbe zunächst durch Auskochen mit Alkohol von freien Fettsäuren befreit war, wurde es aus heissem Benzol umkrystallisirt. Noch vor Abscheidung der Hauptmenge des Tripalmitins ist die noch warme Lösung von einer gallertartigen, schwierig abzufiltrirenden Trübung durchsetzt. Der Filtrirrückstand wurde wiederholt derselben Behandlung unterworfen und lieferte dann eine harte, wachsartige Substanz, welche die Aetherzahl 230,4 zeigte. Wurde diese nun wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, worin sie fast unlöslich, so blieb schliesslich eine harte Masse übrig, deren Schmelzpunkt unscharf 43°—45° war und welcher eine Aetherzahl von 252,6 zukam. Ein Glycerid aus einem Molekül Japansäure und einem Molekül Palmitinsäure würde die Aetherzahl 253,4 verlangen; es ist somit sehr wahrscheinlich, dass die Japansäure als gemischtes Glycerid im Japanwachs vorkommt.

Gonda, Laboratorium der Kerzenfabrik 1898/99.

# Zu meiner Krystallwassertheorie;

von

**Th. Salzer.**

## Zweite Mittheilung.[1])

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, wie es mir durch genaue Untersuchung der Krystallwasserverhältnisse von malonsaurem und methylmalonsaurem Calcium ermöglicht war, die Molekulargrösse dieser Salze zu bestimmen. Ich hatte gehofft, diese Untersuchung mit gütiger Unterstützung von anderer Seite auf die Kalksalze aller übrigen alkylirten Malonsäuren ausdehnen zu können, was sich jedoch aus äusseren Gründen als undurchführbar erwies; ich muss mich deshalb darauf beschränken, hier über weitere eigene Beobachtungen und über Arbeiten zu berichten, welche Herr Tschunkur im Laboratorium zu Riga ausgeführt hat. Herr Prof. C. A. Bischoff hat die Güte gehabt. mich hierzu zu ermächtigen, und sage ich dafür beiden Herren wiederholt meinen Dank.

### 1. Malonsaures Calcium und seine Homologen.

#### a) Malonsaures Calcium.

Ich erinnere hier daran, wie ich daraus, dass das, bei verhältnissmässig niederer Temperatur dargestellte, malonsaure Calcium $CaC_3H_2O_4 + 4H_2O$ im Exsiccator zwei Drittel seines Krystallwassers abgab, den Schluss gezogen habe, dass dessen Formel verdreifacht werden müsse. Nun hatte ich einmal sogar bei 40° dieses wasserreichere Salz erhalten und dieses blieb im Exsiccator unveränderlich; hier konnte der Nachweis der Trimolekularität dadurch erbracht werden, dass dieses Salz bei 80° 22,14 % Wasser, und erst bei wesentlich höherer Temperatur den Rest verlor; es entsprach dies zwei Drittel des Gesammtwassergehalts:

$$\text{berechnet } \frac{2 \times 33{,}6}{3} = 22{,}40\ \%.$$

[1]) Vgl. dies. Journ. 57, 497.

Tschunkur hatte dagegen bei 15°—20° das wasserärmere Salz, $CaC_3H_2O_4 + 2H_2O$ erhalten; er bestätigt meine Beobachtung, dass „das vollkommen entwässerte Salz in Wasser leicht löslich ist, und dass sich nach einigem Stehen aus dieser Lösung wieder wasserhaltiges Salz abscheidet."

| | Berechnet für $CaC_3H_2O_4$: (Tsch.) | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 25,35 | 25,50 % |
| H | 1,41 | 1,61 „ |

In der Löslichkeit der beiden wasserhaltigen Salze habe ich bei 20° einen wesentlichen Unterschied nicht gefunden:

100 Th. Wasser lösten 0,324 × 0,321 Th. $CaC_3H_2O_4$ in Form von $CaC_3H_2O_4 + 4H_2O$.

100 Th. Wasser lösten 0,324 × 0,321 Th. $CaC_3H_2O_4$ in Form von $CaC_3H_2O_4 + 2H_2O$.

100 Th. Wasser lösten 0,365 × 0,321 Th. $CaC_3H_2O_4$ in Form von (?) nach Massol.[1])

Ein ähnlich lehrreiches Beispiel davon, wie die Eigenschaften eines Salzes durch Krystallwasserentziehung verändert werden können, meldet Thiele[2]): „das Azotetrazolnatrium, $C_2N_{10}Na_2 + 5H_2O$, ist völlig harmlos; wird es jedoch vollständig entwässert, so explodirt es durch weiteres Erhitzen oder durch geringen Stoss mit grosser Heftigkeit."

Diese Thatsache ist wohl als ein Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme zu betrachten, dass das Krystallwasser die Spannung bei der Metallbindung wesentlich vermindern kann.

### b) Methylmalonsaures Calcium.

Tschunkur bestätigt meine Angaben über den Wassergehalt dieses Salzes und dessen Leichtlöslichkeit nach der Entwässerung:

Lufttrocknes Salz, $CaC_4H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ oder $Ca_2(C_4H_4O_4)_2 + 4H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ca | 22,22 | 21,80 | — |
| C | 26,66 | 27,00 | 26,93 % |
| H | 3,70 | 3,90 | 3,86 „ |
| $H_2O$ | 13,33 | 13,46 | — |

[1]) Ber. 19, Ref. S. 728.

[2]) Ann. Chem. 303, 57.

Wasserfreies Salz, $CaC_4H_4O_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 30,77 | 31,08 | 30,65 % |
| H | 2,56 | 2,77 | 2,75 „. |

### c) Aethylmalonsaures Calcium.

Dieses Salz ist leider nicht untersucht worden; nach einer Angabe von Tupoleff[1]) soll es 1 Mol. $H_2O$ enthalten, was jedoch wahrscheinlich auf $1^1/_3$ Mol. zu berichtigen sein wird. Das neutrale äthylmalonsaure Baryum wird als in Wasser leicht löslich bezeichnet, ist aber unlöslich, nachdem es durch Erwärmen der Lösung als $BaC_5H_6O_4 + {}^1/_2 H_2O$ abgeschieden worden[2]); das Baryumsalz tritt also gleich den vorerwähnten Calciumsalzen in zwei verschiedenen Formen auf.

### d) n-Propylmalonsaures Calcium.

Ich hatte es aus Riga als wasserfreies amorphes Pulver erhalten, welches durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mittelst Ammoniak als amorpher Niederschlag gewonnen wurde, der lufttrocken 2 Mol. $H_2O$ enthielt:

| | Berechnet für $CaC_6H_8O_4 + 2H_2O$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| Ca | 18,18 | 17,10 | — | — |
| $H_2O$ | 16,3 | 15,1 | 16,2 | 16,3 %. |

Es enthielt geringe Mengen einer leicht flüchtigen und einer schweren schmelzbaren Säure, und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

### e) n-Butylmalonsaures Calcium.

Gleichfalls ein amorphes Pulver, das durch Auflösung und Wiederausfällung ein Salz von der Formel $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ liefert, welches bei 110° alles Krystallwasser abgiebt.

| Berechnet für $2H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| 15,38 | 15,30 %. |

Es erscheint unter dem Mikroskop als aus je vier verwachsenen Körnern bestehend, aber durchaus nicht krystallisirt.

---

[1]) Ann. Chem. 171, 243.

[2]) Vgl. Daimler, Ann. Chem. 249, 177.

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure erwies sich als ein Gemisch von einer leicht löslichen (Schmelzp. 97°—99°) und einer schwerer löslichen (Schmelzp. 145°) Säure, die ich nicht vollständig trennen konnte.

### f) Dimethylmalonsaures Calcium.

Leicht lösliche Nadeln, welche das Krystallwasser bei 110° verlieren.

| | Ber. für $CaC_5H_6O_4+3H_2O$: (Tsch.) | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 26,78 | 26,50 % |
| H | 5,35 | 5,30 „ |
| $H_2O$ | 24,10 | 24,37 „. |

| | Berechnet für $Ca_5H_6O_4$: (Tsch.) | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 35,29 | 34,95 % |
| H | 3,52 | 3,59 „. |

Die Zersetzung des Salzes beginnt nach meinem Versuche bei 160°, während die Säure erst bei 192° schmilzt.

### g) Methyläthylmalonsaures Calcium.

Dem vorgenannten Salze sehr ähnlich und gleich diesem 3 Mol. $H_2$ bindend.

| | Berechnet für $CaC_6H_8O_4+3H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 22,7 | 22,9 %. |

Anmerkung. Das von Conrad[1]) beschriebene krystallinische, als wasserfrei angegebene diäthylmalonsaure Calcium war wohl bei höherer Temperatur gewonnen worden.

---

Aus vorstehender Zusammenstellung ergiebt sich, dass die von mir auf Grund von theilweise ungenauen, theilweise unzutreffenden älteren Angaben ausgesprochene Vermuthung über den Krystallwassergehalt des malonsauren Calciums und seiner Homologen[2]) sich nicht bestätigt hat. Wenn sich jetzt der Wassergehalt von propyl- und butylmalonsaurem Calcium anders als von methyl- (und äthyl-?) malonsaurem Calcium ergeben hat, so kann dies nicht als eine Ausnahme von meiner

---

[1]) Ann. Chem. 204, 138.
[2]) Ber. 28, 2034.

Regel VII bezeichnet werden, weil die erstgenannten Salze nicht krystallisirt sind. Es muss weiteren Forschungen die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben, ob jene Ungleichheiten durch nicht völlige Reinheit der betreffenden Präparate, durch Verschiedenartigkeit der Molekulargrösse oder durch andere Einflüsse bedingt sind.

Es fragt sich dann noch, ob der verhältnissmässig hohe Wassergehalt von dimethyl-$\alpha$-methyläthylmalonsaurem Calcium in Widerspruch steht mit meiner Regel VI, d. h. ob die Carboxylreste in diesen beiden Salzen näher zusammengedrängt sind, als in malonsaurem bezw. methylmalonsaurem Calcium. Die Frage entzieht sich schon deshalb der Beantwortung, weil die Molekulargrösse dieser Salze eine ganz verschiedene sein kann. Selbst für die betreffenden Säuren erscheint es mir jetzt nicht mehr wahrscheinlich, dass die Carboxyle der Malonsäure näher zusammengedrängt werden, wenn ein oder zwei Kernwasserstoffatome durch Alkyl ersetzt werden. Es wird von Wislicenus ganz allgemein angenommen, dass in einer zwei- oder mehrbasischen organischen Säure die Abspaltung von Wasser oder von Kohlendioxyd um so leichter stattfindet, je geringer die Entfernung zweier Carboxyle von einander ist. Nun ist die Malonsäure bei etwa 135° schmelzbar und zersetzlich (vgl. den nächsten Aufsatz), noch leichter die einfach alkylirten Malonsäuren, aber Dimethylmalonsäure kann fast auf 200° erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, während Methyläthylmalonsäure bei 120° zerfällt. Es scheinen demnach hier sterische Verhältnisse nicht allein maassgebend zu sein.

---

So sehr die hier erwähnten Verhältnisse zur Vorsicht mahnen, wenn man aus dem Wassergehalt des Calciumsalzes auf die Constitution der darin enthaltenen Säure schliessen will, so erlaube ich mir doch hier ein Beispiel anzuführen, wo dies gestattet sein dürfte. Bekanntlich wird eine Säure $C_4H_6O_2$ von Perkin als Trimethylencarbonsäure

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.COOH,$$

dagegen von Fittig als Vinylessigsäure

$$CH_2=CH-CH_2-COOH$$

angesprochen.[1]) Wenn die bis jetzt angeführten Gründe für die eine oder andere Ansicht nicht als entscheidend betrachtet werden sollten, so weise ich darauf hin, dass das Calciumsalz dieser Säure 6 Mol. $H_2O$ bindet, während zufolge der in meiner Regel IX ausgedrückten Verhältnisse kein anderes Calciumsalz einer monoalkylirten Essigsäure viel Wasser bindet (höchstens 3 Mol. in dem isopropylessigsauren Calcium); andererseits enthalten tetra-, penta- und hexamethylencarbonsaures Calcium 5 Mol. $H_2O$ und ein Derivat 6 Mol. $H_2O$. (Vergl. meine Angaben in Zeitschrift für physik. Chemie, 19, S. 453.)

Nachschrift: Unterdessen haben Fichter und Kraft[2]) gezeigt, dass vinylessigsaures Calcium aus heisser Lösung mit 1 Mol. und aus kalter Lösung mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

**2. Beweise für das Bestehen weiterer trimolekularen Salze.**

a) Propylitaconsaures Baryum.

Fittig hatte diesem Salze früher die Formel $BaC_8H_{10}O_4 + 1^1/_2 H_2O$[3]) gegeben, aber schon damals bemerkt, dass der Wassergehalt zu niedrig (7,01 %) gefunden worden sei, indem die Formel 8,08 % verlangt. Eine erneute Untersuchung[4]) ergab, dass dieses Salz sich bei Erwärmung der gesättigten Lösung in wasserfreien Blättchen ausscheidet, dass sich aber bei Verdunstung der Lösung im Exsiccator dichte Krystallaggregate bilden, welche 7,19 % Wasser gebunden hielten. Fittig sagt dann: „Diese Zahlen passen für keine einfache Formel, sie stimmen nur gut zu der etwas ungewöhnlichen Formel $3(BaC_8H_{10}O_4) + 4H_2O$, welche 7,25 % Wasser verlangt."

Das Salz muss demnach als trimolekular betrachtet werden, und ist vielleicht auch hier mit Verschiedenheit der Bildungswärme eine Aenderung der Molekulargrösse verbunden.

---

[1]) Vgl. Wislicenus in Ber. 32, 2047.
[2]) Ber. 32, 2799.
[3]) Ann. Chem. 255, 85.
[4]) Ann. Chem. 304, 241.

b) Dimethylfumarsaures Calcium.

Fittig[1]) giebt dem Salze die Formel $CaC_6H_6O_4 + 2H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden laut neun Analysen: |
|---|---|---|
| Ca | 18,35 | 18,25 %—18,39 %. |
| | Berechnet: | Gefunden: |
| $H_2O$ | 16,05 | Gew.-Verl. bis zu 250°: 10,59%—11,71%. |

Da ein Zweifel an der Richtigkeit der obigen Formel ausgeschlossen erscheint, möchte ich nur die Bemerkung zufügen, dass auch hier offenbar ein trimolekulares Salz vorliegt, weil es bei höherer Temperatur zwei Drittel des Wassergehalts verliert.

Berechnet für $3\,CaC_6H_6O_4 + 6\,H_2O - 4\,H_2O$: Verlust 10,67 %.
Gefunden: 10,59 %—11,71 %; im Mittel 11,02 %.[2])

Berechnet für das rückständige Salz $3\,CaC_6H_6O_4 + 2\,H_2O$: Ca 20,62 %.
Gefunden: Ca 20,42 %—20,62 %; im Mittel 20,55 %.

Aehnliche Erscheinungen werden wohl noch öfter beobachtet werden können, wenn die Salzanalysen mit solcher Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden.

### 3. Ueber o-brombenzoësaures Calcium.

Nach Angabe von Rahlis[3]) sollte o-brombenzoësaures Calcium 3 Mol. $H_2O$ binden, während es nach meiner Regel VIII nur 2 Mol. $H_2O$ enthalten dürfte. Eine von Schuchardt bezogene o-Brombenzoësäure war zwar etwas gelbgrünlich gefärbt, zeigte aber richtigen Schmelzpunkt, richtiges Sättigungsvermögen, und gab mir ein einheitliches Calciumsalz, an dessen Reinheit somit nicht gezweifelt werden konnte. Dieses Calciumsalz ist in etwa der zehnfachen Menge kalten wie kochenden Wassers löslich, so dass bei Eindampfen der gesättigten Lösung auf dem Wasserbad alsbald die Ausscheidung von Krystallkrusten (I) beginnt. Wird die Salzlösung in den Exsiccator gebracht, so erhält man mikroskopisch feine Nadeln (II), wie auch durch Eintrocknen der Mutterlauge (III) oder durch freiwilliges Verdunsten der Salzlösung auf flachen Tellerchen (IV).

[1]) Ann. Chem. 304, 241.

[2]) (das aus naheliegenden Gründen leicht etwas zu hoch gefunden wird).

[3]) Ann. Chem. 198, 106.

Der Wassergehalt, aus dem Gewichtsverlust bei 140° bis 150° bestimmt, ergab bei I 7,65 %; II 7,20 %, III 7,60 %, IV 7,70 %, beträgt also 2 Mol. $H_2O$.

Berechnet für $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$: 7,56 %.

Nach Rahlis sollte das Salz aus Alkohol wie aus Wasser mit 3 Mol. $H_2O$ (Berechnet 10,93 %, Gefunden 10,63 %) krystallisiren und im ersten Falle wollige Nadeln oder flockige Massen bilden; Rahlis hat nur eine Wasserbestimmung, und zwar durch Erhitzen im Liebig'schen Rohr auf 150° ausgeführt, ohne dabei zu bemerken, mit welchem Präparat der Versuch gemacht wurde. Als ich Probe IV nur kurze Zeit auf 160° erwärmt hatte, war der Gewichtsverlust auf 8,09 % gestiegen, aber nicht, ohne dass der dabei auftretende Geruch eine beginnende Zersetzung des Salzes verrathen hätte.

Vermuthlich hatte also Rahlis zu stark erwärmt und die Zersetzung übersehen.

#### 4. p-brombenzoësaures Calcium.

Auch das p-brombenzoësaure Calcium konnte als Ausnahme von meiner Regel VIII erscheinen, weil Fittig und König[1]) den Wassergehalt des (neben Schwefelsäure getrockneten) Salzes nur mit $1^1/_2$ Mol. angegeben hatten. Thatsächlich bindet jedoch dieses Salz, wie zu erwarten war, 3 Mol. Wasser, wenn eine concentrirte Auflösung von p-brombenzoësaurem Ammonium mit Chlorcalcium bei Zimmertemperatur versetzt wird; die alsbald auskrystallisirenden feinen, an der Luft getrockneten Nadeln verlieren bei gelinder Wärme 2 Mol. und über 100° noch 1 Mol. $H_2O$.

| | Ber. für $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 10,93 | 11,06 %. |

Wird die Salzlösung, wie dies Fittig und König gethan, durch Digestion der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat dargestellt, so erhält man bei Erkalten des Filtrats keine Krystalle, weil ein Theil des Salzes über 100 Theile kaltes Wasser zur Lösung bedarf und in heissem Wasser nicht

[1]) Ann. Chem. 144, 283.

leichter löslich ist. Durch Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade erhielt ich Täfelchen, welche 1 Mol. $H_2O$ binden:

| | Ber. für $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + H_2O$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 3,93 | 3,66 | 3,85 | 4,10 %. |

Verdunstung bei niederer Temperatur wird meist kein einheitliches Salz liefern. Fittig und König geben selbst die Möglichkeit zu, dass das lufttrockne Salz mehr Wasser bindet, als sie gefunden haben; unverständlich ist mir nur, dass sie von dem doch ziemlich schwer löslichen Salze sagen, dass es noch „leichter löslich" als das „leicht lösliche" Baryumsalz sei. Deshalb entstandene Zweifel an der Reinheit meiner, von Schuchardt bezogenen Säure erwiesen sich jedoch unbegründet.

Worms, im November 1899.

---

# Ueber Schmelzpunktregelmässigkeiten;

von

**Th. Salzer.**

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass bei den normal alkylirten Bernsteinsäuren der Schmelzpunkt voraussichtlich in regelmässiger Weise sinkt mit der Zunahme der Kohlenstoffatomzahl in dem Alkyl; unterdessen haben Bone und Sprankling[2]) für Methylbernsteinsäure den dort angenommenen Schmelzpunkt (111°) gefunden. Die von mir vermuthete ähnliche Regelmässigkeit bei der Malonsäure und ihren Homologen kann aber schon deshalb nicht zutreffen, weil nach meinen Versuchen bei diesen Säuren Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt so nahe zusammenliegen, dass beide nicht genau bestimmbar sind. Nach Beilstein's Handbuch sollte Malonsäure

[1]) Journ. Chem. Soc. 75 d. Chem. Centralbl. 1899, II, S. 610.
[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 57, 506 u. 511.

bei 130,3° oder 132° schmelzen und bei höherer Temperatur (150°) in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfallen; nun hatte aber Desaigne früher den Schmelzpunkt 140°, neuerdings Tschunkur 138,9° und ich 135,6° gefunden.

Bei dem jetzt üblichen Verfahren der Schmelzpunktbestimmung im Haarröhrchen entzieht sich etwa eintretende Zersetzung leicht der Beobachtung, weil die Bildung und das Entweichen einer Gasblase erschwert ist. Ich führte den Versuch in einem etwa 1 Mm. weiten, durch Watte verschlossenen Röhrchen mit einer etwas grösseren Säuremenge und einem eingelegten Stückchen Platindraht aus, und fand so, dass mit der eintretenden Schmelzung auch die Gasentwicklung begann. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln konnte zuweilen die bereits eingetretene Zersetzung erst dadurch zur Wahrnehmung gebracht werden, dass das Schmelzröhrchen etwas erschüttert wurde. Auf diese Art konnte ich nachweisen, dass die bei 87° schmelzende Isopropylmalonsäure schon bei 120° zerlegt wird, während dies nach Beilstein's Handbuch erst bei 150° geschehen sollte. Nach Massol's neuesten Angaben[1]) soll n-Propylmalonsäure bei 93,5° und n-Butylmalonsäure bei 98,5° schmelzen; ich konnte diese beiden Säuren nicht von ihren beigemengten schwerer schmelzbaren (isomeren?) Säuren trennen. Im auffallenden Gegensatz zu der schwer schmelzbaren Dimethylmalonsäure (nach Tschunkur bei 192°) wird die Methyläthylmalonsäure während des Schmelzens (118°) zerlegt.

Ich kann hier nicht unerwähnt lassen, dass sich unter den von Riga gütigst überlassenen Säuren auch Normalpropylbernsteinsäure befand, deren Schmelzpunkt zu 93,5° angegeben war; der Wassergehalt des von mir daraus dargestellten Calciumsalzes entsprach sehr scharf der Formel $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 15,38 | 15,46 | 15,45 % |

Ich fand den Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Säure noch höher: bei 95,0°, während Waltz[2]) denselben zu 91° bestimmt hatte. Da die Säure zahlreiche Isomeren hat,

[1]) Chem. Centralbl. 1899, S. 252 u. 921.
[2]) Ann. Chem. 214, 59.

ausserdem auch gleich der Methylbernsteinsäure spaltbar sein wird, erscheint eine erneute eingehendere Untersuchung wünschenswerth.

---

Vielleicht sind ähnliche Regelmässigkeiten wie bei den alkylirten Bernsteinsäuren nachweisbar für:

Acetanilid (Schmelzp. 112°).

Propionanilid (Schmelzp. 105°), Kelbe 92°, Sestini (101?).

Butyranilid (Schmelzp. 90°), (wo bei den höheren Gliedern jedoch wieder schwerere Schmelzbarkeit zu beobachten ist).

Ferner bei den Alkylestern der p-Oxybenzoësäure:

Methylester (Schmelzp. 131°).

Aethylester (Schmelzp. 112,5° und 116°) (113,5°?)

Propylester (Schmelzp. 96°).

Damals hatte ich schon aus den Arbeiten von Knorr auf die Regelmässigkeit in den Schmelzpunkten der Golddoppelsalze der Aethanol- und Diäthanolalkylamine hingewiesen; aus den Arbeiten desselben Forschers[1]) kann ich nun noch hervorheben:

Chloracetat des Morpholins, $C_4H_9NO.HCl.AuCl_3$; Schmelzp. 240°.

Chloracetat des Methylmorpholins, $C_5H_{11}NO.HCl.AuCl_3$; Schmelzp. 183°–57°.

Chloracetat des Aethylmorpholins, $C_6H_{13}NO.HCl.AuCl$; Schmelzp. 125°–58°.

Aehnliches wird bei den Goldsalzen der alkylirten Pyridine und Piperidine zu finden sein, wobei noch die Stellung des Alkyls zum Stickstoff berücksichtigt werden muss; es fällt (im Gegensatz zu den steigenden Siedpunkten der betreffenden Basen) der Schmelzpunkt der Chloraurate mit dem Eintritt der Methyl-, Aethyl- oder Propylgruppe, und ausserdem mit der Entfernung des Alkyls von dem Stickstoff in der Art, dass das Salz des $\alpha$-Propylpyridins am leichtesten (Schmelzpunkt 85°) und jenes des $\gamma$-Methylpyridins am schwierigsten (Schmelzp. 205°) schmelzbar ist.

---

[1]) Ann. Chem. **301**, 1.

Die Abweichungen von arithmetischen Reihen scheinen aber noch ziemlich erheblich, z. B.:

für das Chloraurat von α-Methylpyridin (Schmelzp. 167°);
" " " " α-Aethylpyridin (Schmelzp. 121°);
" " " " α-Propylpyridin (Schmelzp. 85°);
" " " " β-Methylpiperidin (Schmelzp. 139°);
" " " " β-Aethylpiperidin (Schmelzp. 112° und 108°);
" " " " β-Propylpiperidin (Schmelzpunkt 98° und 93°).

Findet wirkliche Regelmässigkeit statt, so würden die beobachteten Schmelzpunkte ein Urtheil über die Reinheit der betreffenden Salze abgeben.

Worms, im November 1899.

# Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## XXXVII. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten;

von

R. von Walther und A. Wetzlich.

Die Perkin'sche Methode der Bildung ungesättigter Säuren mit Hülfe von Aldehyden und solcher Säuren, welche für die Reaction bewegliche Wasserstoffatome besitzen, ist eine der fruchtbarsten Synthesen der organischen Chemie geworden, indem eine grosse Zahl von ungesättigten Säuren erzeugt werden konnten. Der eigentlichen Wasserabspaltung geht ohne Zweifel die Aldol-Condensation voraus; da jedoch nach Perkin bei Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels bei höherer Temperatur operirt werden soll, so kann unter diesen Verhältnissen die Zwischenphase in der Reaction nicht festgehalten werden, und man bekommt direct das Endprodukt unter Wasserabspaltung.

Die Untersuchungen von Victor Meyer[1]) und einiger seiner Schüler über die Einwirkung von Aldehyden auf Cyanide bei Verwendung minimaler Mengen Natriumäthylats als Condensationsmittel haben zu ähnlichen Condensationen geführt. Es verläuft hierbei die Reaction so glatt, dass man nahezu quantitative Ausbeute erzielt. In ähnlicher Weise sind nach den Untersuchungen von Knoevenagel die Operationen bei Verwendung von Aminen, namentlich sekundären, durchführbar.

Mit bestem Erfolge ist die Verwendung des alkalischen Condensationsmittels auch von E. von Meyer[2]) bei den Condensationen von Aldehyden mit Cyaniden herangezogen worden.

Wenn man den Reactionsverlauf der eigentlichen Perkin'schen Synthese mit den Condensationen letzterer Art vergleicht,

[1]) Ann. Chem. 250, 147.

[2]) Dies. Journ. [2] 45, 500; 50, 1.

so ist es auffallend, wie stark der Einfluss gewisser Gruppen denselben begünstigt. Obgleich die Cyangruppe mit der Carboxylgruppe genetisch so eng verknüpft ist, findet bei Verwendung der Cyanide äusserst leicht der Austritt von Wasser statt, während bei den zugehörigen Carboxylgruppen hohe Temperatur und Wasser entziehende Mittel nöthig sind, um dabei doch nur geringe Ausbeuten zu verzeichnen.

Bekanntlich sind für die Reaction nach Perkin nur solche Säuren und für diejenige nach Victor Meyer nur solche Cyanide geeignet, welche als reactionsfähige Gruppe einen Methylenrest enthalten, der durch Nachbarstellung von sauren Resten in Bezug auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome besonders activirt ist. Man konnte die Hoffnung hegen, von diesen leicht zu erlangenden Nitrilen ausgehend, zu den Perkin'schen Säuren zu gelangen, jedoch steht dem, wie späterhin ausgeführt werden wird, leider der Umstand im Weg, dass in den Condensationsprodukten die Cyangruppe entweder gar nicht oder nur unter bestimmten Bedingungen der Verseifung unterworfen werden kann, so dass es unmöglich ist, die grosse Zahl der eigentlich zu erwartenden Säuren darzustellen. Die Säuren, namentlich von höherem Molekulargewicht, speciell in der aromatischen Reihe, geben bei hohem Erhitzen für sich, so z. B. bei ihren Destillationen, häufig mehr oder weniger quantitativ Kohlensäure ab und gehen in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über. Mit Hülfe der Victor Meyer'schen Cyanid-Condensation sollte so eine grosse Zahl sekundär darzustellender Kohlenwasserstoffe zu gewinnen sein, die sicher einer näheren Kenntniss werth gewesen wären. Der Umstand der Nicht-Verseifbarkeit dieser — der übrigens interessant ist, weil bekanntlich die nicht condensirten Cyanide sich leicht verseifen lassen, wie z. B. Benzylcyanid zu Phenylessigsäure — machte diese Erwartungen zunichte. Dennoch ist es möglich, zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, indem man von den Produkten, welche nur nach Perkin zu gewinnen sind, ausgeht und die Kohlensäure abspaltet. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass es für den vorliegenden Zweck unpraktisch ist, die Säuren zu isoliren und diese dann in den Kohlenwasserstoff überzuführen. Es hat sich vielmehr ergeben, dass beide Operationen in eine einzige zusammengezogen werden können,

und zwar in der Form, dass man den Aldehyd mit der zu condensirenden Säure ohne Condensationsmittel einschliesst und auf höhere Temperatur erhitzt. Es erfolgt dabei Wasserabspaltung und bei Gegenwart dieser und der hohen Temperatur auch die Abspaltung von Kohlensäure. Es liegt die Temperatur, bei der die Wasserabspaltung ohne Condensationsmittel erfolgt, und die Temperatur, bei welcher Kohlensäureabspaltung stattfindet, in so engen Grenzen zusammen, dass die Durchführung der Operation auf diese Weise sich als praktisch erweist. Es sei erwähnt, dass man diese Kohlensäureabspaltung schon beobachtet hat, als man nach Perkin unter Verwendung von Wasser entziehenden Mitteln operirte.[1])

## Benzaldehyd und Phenylessigsäure.

### Stilben.

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5.$$

In einer kurzen Notiz[2]) erwähnt R. Walther, dass beim Einschluss von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure bei 250° Stilben resultire. Dieser bis jetzt schwierig zugängliche Kohlenwasserstoff wäre nach dieser Reaction in leichterer Weise als seither zu gewinnen. Es stellte sich bei den Untersuchungen auch thatsächlich heraus, dass Stilben unter den angegebenen Bedingungen verhältnissmässig leicht zu isoliren ist. Die Einzelheiten der Operation bedurften jedoch eines näheren Studiums, um die Gewinnung zu einer rationellen zu gestalten.

1 Mol. (3 Grm.) Benzaldehyd wurde mit 1 Mol. (5 Grm.) Phenylessigsäure im zugeschmolzenen Rohre einer achtstündigen Erhitzung auf 250° ausgesetzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen starken Druck neben einer ziemlich reichlichen Wasserabspaltung.

Das Reactionsgemisch enthielt eine krystallinische Masse, die von anhaftendem Oel getrennt wurde. Die starke Kohlensäureentwicklung liess vermuthen, dass die Krystallmasse nicht wesentlich mehr gebildete Phenylzimmtsäure sei, sondern unter Kohlensäureabgabe aus dieser entstandenes Stilben. Reste

[1]) So nach Michael: aus Benzaldehyd und o-Oxybenzaldehyd mit Phenylessigsäure das Stilben bezw. o-Oxystilben.

[2]) Dies. Journ. [2] 57, 111.

noch vorhandener Säure wurden durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Als zweckmässigstes Reinigungsmittel des Kohlenwasserstoffs erwies sich Eisessig. Mehrmaliges Umkrystallisiren daraus lieferte ein rein weisses, in der Lösung schwach fluorescirendes Produkt. Dasselbe schmolz bei 124° und krystallisirte in grossen Blättern und Tafeln, war leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, welche Merkmale ganz deutlich Stilben charakterisirten. Die Analysen ergaben weitere Bestätigung.

I. 0,2034 Grm. ergaben 0,6919 Grm. $CO_2$ und 0,1251 Grm. $H_2O$.
II. 0,2470 Grm. ergaben 0,8397 Grm. $CO_2$ und 0,1491 Grm. $H_2O$.
III. 0,1432 Grm. ergaben 0,4868 Grm. $CO_2$ und 0,0864 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{14}H_{12}$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C | 93,33 | 92,77 | 92,77 | 92,72 % |
| H | 6,67 | 6,83 | 6,29 | 6,69 „ . |

Zur Reinigung kleiner Mengen Stilbens kann auch die Sublimationsfähigkeit desselben, welche sich schon bei Wasserbadtemperatur zeigt, herangezogen werden.

Die abgesaugte ölige Mutterlauge des Ansatzes wurde nochmals unter Druck erhitzt, wobei von neuem Stilben gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug im Ganzen 20 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

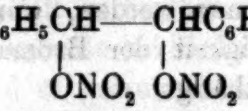
Es wäre wünschenswerth gewesen, die Ansätze in grösserem Maassstabe durchführen zu können. Die Benutzung eiserner Autoclaven führte jedoch bemerkenswerther Weise nur zu öligen Produkten, ohne dass merkliche Mengen Stilben daraus isolirt werden konnten, obgleich eine quantitative Bestimmung der gebildeten Kohlensäure ca. 22 % Stilben hätte erwarten lassen. Die Erhitzung der eisernen Autoclaven schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen einer Temperatur von 200° bis 280°, ohne dass eine Veränderung in dem Verlaufe des Processes erzielt werden konnte. Die Natur des Autoclaven-Materials übte demnach einen bestimmten Einfluss auf die Reaction aus, obgleich das a priori nicht anzunehmen gewesen wäre. Die theerigen Produkte rochen stark nach Toluol und Benzaldehyd.

Stilben giebt, in ätherischer Lösung mit berechneter Menge Brom behandelt, Stilbendibromid, welches wegen seiner

Schwerlöslichkeit direct ausfällt. Schmelzp. 237°. Das Dibromid ist ausser in Aether auch in Alkohol ziemlich schwer löslich, verhältnissmässig leicht in Pyridin, ebenso in heissem Eisessig; bei längerem Kochen mit letzterem tritt Abspaltung von Brom ein, indem Stilben zurückgebildet wird. Die bequeme Gewinnung des Dibromderivates gab Veranlassung, das Verhalten desselben einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Die beim Kochen mit Eissig constatirte leichte Abgabe von Brom liess eine grosse Reactionsfähigkeit des Dibromids nach mehreren Richtungen hin erwarten.

### Stilbendibromid und Silbernitrat.

Hydrobenzoindinitrat,



Versetzt man eine heisse Lösung von Stilbenbromid in Eisessig mit einem Ueberschuss von in möglichst wenig 50 procentiger Essigsäure gelöstem Silbernitrat, so erfolgt momentan der Ausfall eines käsigen Niederschlags von Bromsilber. Das essigsaure Filtrat ergiebt nach dem Abkühlen beim Ausfällen mit Wasser eine Emulsion und nach 24stündigem Stehen einen Bodensatz eines weissen, flockigen Körpers. Dieser lässt sich aus sehr wenig warmem Eisessig umkrystallisiren. Man erhält so das Produkt in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers vom Schmelzp. 132°. Die Umsetzung verläuft demnach sehr schnell und glatt; nur ist die Möglichkeit, grössere Mengen zu gewinnen, dadurch beschränkt, dass das Dibromstilben in allen Lösungsmitteln, die in Frage kommen, äusserst schwer löslich ist. Die Möglichkeit war zu beachten, dass das Produkt Hydrobenzoin vorstellte, da der Schmelzpunkt beider nur 2° differirt. Jedoch ergab die Untersuchung einen Stickstoffgehalt, und die Analyse bestätigte die Erwartung, dass der Körper Hydrobenzoindinitrat vorstellte.

0,1907 Grm. ergaben 0,3868 Grm. $CO_2$ und 0,0726 Grm. $H_2O$.
0,1830 Grm. lieferten 15 Ccm. Stickstoff bei 12° u. 752,5 Mm. Druck.

| | Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_6$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,26 | 55,43 % |
| H | 3,95 | 4,24 „ |
| N | 9,21 | 9,61 „. |

Die analogen Versuche mit Silbernitrit, welche zur Bildung eines Hydrobenzoindinitrit oder eines Dinitrostilbens hätten führen sollen, schlugen fehl. Die Nothwendigkeit, wegen der Schwerlöslichkeit des Dibromids in Eisessig operiren zu müssen, hatte beträchtliche Verluste des Silbernitrits zur Folge, andererseits mag dem erwarteten Dinitrit grössere Zersetzlichkeit eigen sein. Unter Entwicklung salpetriger Säure und reichlichem Absatz vom Bromsilber fand die Zersetzung des Dibromids statt.

Es wurde auch versucht, Silbercyanid oder Quecksilbercyanid zur Umsetzung heranzuziehen. Das so erhaltene Derivat würde Diphenyläthylencyanid vorgestellt haben. Bei der Verarbeitung der Ansätze konnte unverändertes Stilbendibromid theilweise zurückgewonnen werden, woraus zu schliessen ist dass die Reactionsfähigkeit der Bromatome sich nicht nach jeder Richtung hin bethätigt.

Die leichte Gewinnung des Hydrobenzoindinitrats gab Veranlassung zu dem Versuche, Hydrobenzoinäther zu gewinnen. So sollte Stilbendibromid aus Natriumäthylat sich unter Bildung von Bromnatrium zu dem Diäthyläther des Hydrobenzoins umsetzen.

Beim Erhitzen der beiden Componenten in alkoholischer Lösung trat keine Umsetzung ein, auch Erhöhung der Reactionstemperatur hatte keinen Einfluss auf den Gang der Operation. Das Hydrobenzoinderivat konnte nicht erhalten werden.

Dagegen verlief positiv die Einwirkung von Silberacetat auf Stilbendibromid, woraus man wiederum die verschiedene Reactionsfähigkeit dieser Körper zu erkennen vermag. Es resultirt das Diacetat des Hydrobenzoins, welches sich abscheidet, wenn man die Eisessiglösung der Componenten mit Wasser fällt.[1])

Wiederum indifferent verhält sich Stilbendibromid gegen Ammoniak. Ebenso gegen Anilin. Erhitzt man letzteres mit dem Dibromid zum Kochen, so erhält man das ursprüngliche Produkt zurück.

Dagegen erweist sich Phenylhydrazin als ziemlich activ.

---

[1]) Zincke u. Frost, Ann. Chem. 182, 261.

Erhitzt man beide Körper ohne Verdünnungsmittel mit einander, so tritt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung des Phenylhydrazins Umsetzung ein. Man nimmt den Ueberschuss an Phenylhydrazin mit kaltem Eisessig fort und erhält Krystalle vom Schmelzp. 124° zurück, die sich interessanter Weise als Stilben erweisen. Das erwartete Didiphenylhydrazinderivat war also nicht gebildet worden, sondern das Phenylhydrazin hatte nur eine Bromentziehung bewirkt, die aber sicher weniger zu erwarten gewesen wäre, als eine Bromwasserstoffentziehung unter Bildung des Tolans.

Es sei noch erwähnt, dass die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylessigsäure schon zu constatiren ist, wenn Benzaldehyd und Phenylessigsäure im entsprechenden Mischungsverhältniss auf längere Zeit im Kochen erhalten werden. Ganz naturgemäss lässt die Ausbeute bei diesem Verfahren sehr stark zu wünschen übrig, und es gelang auch nicht, sie dadurch zu steigern, dass man 20—30 Stunden lang erhitzte. Im Ganzen wurden 10 % reiner Kohlenwasserstoff gewonnen.

Die Benutzung von Benzalchlorid zur Darstellung von Stilben ist schon mehrfach versucht worden, — es sei angeführt das Verfahren von Lippmann[1]) durch Kochen von Benzylidenchlorid mit Alkohol und Zinkstaub — ohne dass solche Verfahren als geeignet zu betrachten wären. Unter diesen Gesichtspunkt fällt auch die Bildung von Stilben, wenn man Benzalchlorid und Phenylessigsäure mehrere Stunden lang im Sieden erhält. Der Umstand, dass während der Dauer der Reaction viel Salzsäure entweicht und doch nur geringe Mengen Stilben gewonnen werden, deutet auf theilweise Zersetzung des Chlorids hin. $\alpha$-Phenylzimmtsäure wurde nicht erhalten.

### Anisaldehyd und Phenylessigsäure.

### p-Methoxylstilben,

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}CHC_6H_5\\OCH_3\end{cases}.$$

Zuerst ist es Oglialoro[2]) gelungen, genau nach der Perkin'schen Synthese Methoxylphenylzimmtsäure und als

[1]) JB. 1877, 405. [2]) JB. 1879, 731.

Nebenprodukt bei dieser Operation das Methoxylstilben zu gewinnen. Wenn man dagegen Anisaldehyd und Phenylessigsäure für sich einer achtstündigen Erhitzung im Rohre auf 240° aussetzt, so bekommt man eine 20procent. Ausbeute an Methoxystilben.

Das erkaltete Reactionsgemisch ist zum grössten Theile krystallinisch und wird in der bei der Isolirung von Stilben angegebenen Weise weiter verarbeitet. Zur Reinigung ist absoluter Alkohol, besser noch Eisessig, geeignet. Nach mehrmaliger Krystallisation wird ein in glänzenden Blättchen krystallisirtes, rein weisses Produkt vom Schmelzp. 136° erhalten.

0,0920 Grm. ergaben 0,2880 Grm. $CO_2$ und 0,0586 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{14}O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 85,71 | 85,38 % |
| H | 6,66 | 7,07 „ |
| O | 7,62 | —. |

p-Methoxylstilben ist in Aether leicht löslich, ferner in heissem Aceton, Benzol, Alkohol, Eisessig.

p-Methoxylstilbendibromid,

$$C_6H_4\begin{cases}CHBrCHBrC_6H_5\\OCH_3\end{cases}.$$

Es war zu erwarten, dass die Methoxylverbindung des Stilbens Brom an die ungesättigte Bindung ebenso leicht addiren würde wie Stilben selbst. Nur war der Umstand zu berücksichtigen, dass hier ein Phenolabkömmling vorliegt und unter Umständen Brom in den Kern eintreten könnte. Im Allgemeinen sind aber die Aether der Phenole viel schwieriger der Substitution zugänglich als die freien Phenole selbst.

Das Produkt der Einwirkung von Brom entsteht, indem Methoxylstilben in Aether gelöst und hierauf Brom in berechneter Menge zugefügt wird. Einer besonderen Abkühlung durch Eis wie bei Gewinnung von Stilbenbromid zur Erziehung guter Ausbeuten bedarf es nicht. Nach einigem Stehen (Reiben mit einem Glasstab befördert die schnelle Absetzung) fällt Methoxylstilbendibromid in feinen seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 177° schmelzen.

(Krystallisation aus Eisessig.)

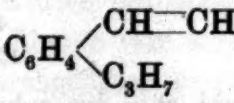
0,1985 Grm. ergaben 0,3551 Grm. $CO_2$ und 0,0727 Grm. $H_2O$.
0,2340 Grm. ergaben 0,2366 Grm. AgBr entspr. 0,10068 Grm. Br.

| | Berechnet für $C_{15}H_{14}OBr_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 48,65 | 48,78 % |
| H | 3,80 | 4,07 „ |
| Br | 43,22 | 43,03 „. |

Demnach ist also Brom glatt addirt worden.

## Cuminol und Phenylessigsäure.

### p-Isopropylstilben[1]),



Die Bildung des Condensationsproduktes aus obigen Componenten findet bedeutend schwieriger statt als im vorigen Falle, und es bedarf einer 24stündigen Erhitzung im Rohre auf 300°, um halbwegs befriedigende Ausbeute zu erzielen. Zweckmässig ist es, um dem Springen des Rohres bei dem durch die hohe Temperatur so gesteigerten Druck vorzubeugen, die Reaction nach 12stündigem Erhitzen zu unterbrechen, die Kohlensäure herauszulassen, und nachdem die Capillare des Rohres wieder zugeschmolzen, nochmals mindestens 12 Stunden lang die Temperatur auf 300° zu halten. Das Reactionsgemisch krystallisirt beim Erkalten in grossen Blättern aus und ergiebt, nachdem es auf der Saugplatte von öligen Resten befreit, auf dem Thonteller getrocknet, mittelst Natronlauge von Säure getrennt ist, den in der Natronlauge unlöslichen Kohlenwasserstoff, welcher durch Eisessig gereinigt wird. Der Schmelzpunkt des in grossen, weissen Blättern wohl krystallisirten Kohlenwasserstoffs liegt bei 86°.

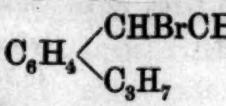
Isopropylstilben ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, in heissem Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin.

0,1250 Grm. ergaben 0,4202 Grm. $CO_2$ und 0,0957 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{17}H_{18}$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 91,89 | 91,69 % |
| H | 8,11 | 8,33 „. |

[1]) Michael, Am. Journ. 1, 314.

p-Isopropylstilbendibromid,



Das Bromadditionsprodukt des Isopropylstilbens wurde in derselben Weise gewonnen wie Methoxylstilbendibromid. Schmelzp. 183°.

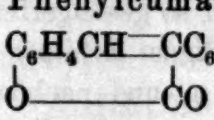
0,1203 Grm. ergaben 0,2366 Grm. $CO_2$ und 0,0530 Grm. $H_2O$.
0,2400 Grm. ergaben 0,2352 Grm. AgBr.

| | Berechnet für $C_{17}H_{18}Br_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 53,41 | 53,63 % |
| H | 4,72 | 4,88 „ |
| Br | 41,87 | 42,00 „. |

Isopropylstilbendibromid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich, verhältnissmässig leicht in heissem Aceton, sowie in Pyridin.

## o-Oxybenzaldehyd und Phenylessigsäure.

Phenylcumarin,



Interessant gestaltete sich das Studium der Einwirkung von o-Oxybenzaldehyd auf Phenylessigsäure. Michael[1]) giebt an, dass er o-Oxystilben in kleiner Menge beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Salicylaldehyd und $\alpha$-Toluylsäure mit Natriumacetat auf 200° erhalten habe.

Wurde nach dieser Vorschrift verfahren, nach Beendigung der Reaction die vorhandenen Reste des Aldehyds mit Wasserdampf abgetrieben, wobei zu gleicher Zeit das angewandte Natriumacetat ausgelaugt wurde, so konnte das Reactionsprodukt glatt in einen in wässriger verdünnter Natronlauge löslichen und einen darin unlöslichen Theil getrennt werden. In das alkalische Filtrat wurde Kohlensäure geleitet; denn es war anzunehmen, dass vorhandenes o-Oxystilben dadurch am besten von Säure zu befreien sein würde. Bei näherer Untersuchung zerfiel der als Phenol angesprochene Körper in mehrere gut krystallisirte Verbindungen. So wurde durch längeres

[1]) Michael, Am. Journ. 1, 315.

Kochen des Niederschlags mit Wasser ein hellgelber, in federförmigen Krystallen aus dem wässrigen Filtrat abgeschiedener Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 136° lag. Das Michael'sche Oxystilben konnte aber nicht vorliegen, da dasselbe der Beschreibung nach in langen Nadeln aus Alkohol krystallisirt und in siedendem Wasser fast unlöslich ist. Der winzigen Ausbeute wegen konnte der Körper nicht analysirt werden.

Das im Wasser Unlösliche krystallisirte aus Alkohol in kurzen Prismen vom Schmelzp. 137,5°. — Es mag dahingestellt bleiben, ob dieser Körper mit dem obigen vom Schmelzp. 136° identisch ist. Die Menge war so gering, dass nähere Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten. Der in kalter Natronlauge ungelöst bleibende Theil wurde als Phenylcumarin erkannt.

Obiger Ansatz nach Michael ergab also kein o-Oxystilben.

Werden dagegen Salicylaldehyd und Phenylessigsäure ohne Condensationsmittel im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang auf 275° erhitzt, so zeigt sich, dass verhältnissmässig kein grosser Druck vorhanden ist, dagegen reichliche Wasserabspaltung. Der Rohrinhalt ist fest, gut krystallinisch und nur von verhältnissmässig wenig öliger Masse durchtränkt, welche auf der Saugplatte abgesaugt werden konnte.

Diese Mutterlauge, nochmals eingeschlossen, ergab weiteres krystallinisches Produkt. Die Krystallmasse wurde schliesslich auf dem Thonteller getrocknet und am besten zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Massen wurden absichtlich, um eventuell noch vorhandene Säure zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Es zeigte sich, dass nur sehr wenig in Lösung gegangen war, und zwar war dies nur Phenylessigsäure. Eine andere Säure konnte nicht gefunden werden.

Die nach der Behandlung mit Natronlauge noch vorhandene Krystallmasse wird aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so ein in Nadeln schön krystallisirendes Produkt vom Schmelzp. 136°, so dass die Vermuthung gehegt werden konnte, dass das Produkt Michael's o-Oxystilben vorstellte, welches bei 135°—136° schmelzen soll.

I. 0,1875 Grm. ergaben 0,5614 Grm. $CO_2$ und 0,0925 Grm. $H_2O$.
II. 0,1625 Grm. ergaben 0,4758 Grm. $CO_2$ und 0,0648 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet: für $C_{14}H_{12}O$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 85,71 | 82,45 | 70,86 % |
| H | 6,12 | 5,48 | 4,43 „. |

Diese Befunde zeigen also keine Uebereinstimmung mit o-Oxystilben, konnten aber auf irgend einen anderen Körper nicht gedeutet werden. Es wurde deshalb, da der Verdacht auftauchte, dass der Körper nicht ganz rein sei, wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, und thatsächlich stieg der Schmelzpunkt auf 140,5°, wo er constant blieb. Die Verluste an Material waren dabei nur geringe. Dieser Körper vom Schmelzpunkt 140,5° zeigte folgende Analysenresultate:

I. 0,2390 Grm. ergaben 0,7093 Grm. $CO_2$ und 0,0977 Grm. $H_2O$.
II. 0,2616 Grm. ergaben 0,7761 Grm. $CO_2$ und 0,1072 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 81,08 | 80,94 | 80,90 % |
| H | 4,50 | 4,54 | 4,55 „. |

Daraus geht hervor, dass das Produkt als Phenylcumarin anzusprechen ist. Es ist dasselbe identisch mit demjenigen, welches nach dem vorher beschriebenen Versuche nach Michael resultirte. Von o-Oxystilben war auch hier bei dem Einschlusse ohne Condensationsmittel nichts zu erhalten.

Wenn man sich vergegenwärtigt, dass Oglialoro[1]) unter Einhaltung der Perkin'schen Versuchsbedingungen (Verwendung von Salicylaldehyd, phenylessigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid) Phenyl-o-Cumarsäure resp. Phenylcumarin erhielt, so ist der Befund nicht überraschend, dass nach den obigen Ausführungen nie o-Oxystilben, sondern nur Phenylcumarin resultirt.

Die freie Phenyl-o-Cumarsäure ist aus dem Phenylcumarin nicht zu erhalten. Zwar geht nach längerem Kochen mit Natronlauge das Phenylcumarin in Lösung unter Bildung von phenylcumarsaurem Natron. Beim Uebersättigen der Lösung

[1]) JB. 1879, 731.

mit Salzsäure fällt aber direct Phenylcumarin aus. Auch die Hoffnung, mit der schwächeren Essigsäure die ausgeschiedene Phenylcumarsäure zu erhalten, schlug fehl. Es konnte immer nur Phenylcumarin zurückgewonnen werden, was rücksichtlich des Oglialoro'schen Versuchsresultates interessant erscheint.

### Benzaldehyd und Nitrophenylessigsäure.

### p-Nitrophenylzimmtsäure,

$$C_6H_5CH{=}C\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\COOH\end{matrix}.$$

Die Darstellung der p-Nitrophenylessigsäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Gabriel[1]) durchgeführt, indem zunächst das Nitril dargestellt wurde. Die Verseifung des p-Nitrobenzylcyanids zur p-Nitrophenylessigsäure geschah dadurch, dass dasselbe 30 Minuten lang mit 10 Theilen rauchender Salzsäure gekocht wurde. Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 151,5°.

Am geeignetsten für die Condensation von Benzaldehyd mit p-Nitrophenylessigsäure erwies sich achtstündiges Erhitzen im Rohre auf 205°. Beim Oeffnen des Rohres wurde geringer Druck wahrgenommen, dagegen bedeutende Wasserabspaltung. Das theilweise krystallinische Reactionsgemisch wurde den üblichen Reinigungsmethoden unterworfen. Wider Erwarten zeigte es sich, dass die vorliegende Verbindung nicht das p-Nitrostilben vorstellt, sondern die p-Nitrophenylzimmtsäure. Demnach ist bemerkenswerth, dass der Nitrophenylzimmtsäure eine grössere Beständigkeit eigen ist, während von vornherein eine leichte Kohlensäureabspaltung zu erwarten gewesen wäre.

Die aus Eisessig in Nadeln krystallisirte Säure schmilzt bei 224,5°.

I. 0,1337 Grm. ergaben 0,3260 Grm. $CO_2$ und 0,0505 Grm. $H_2O$.
II. 0,1670 Grm. ergaben 0,4100 Grm. $CO_2$ und 0,0668 Grm. $H_2O$.
III. 0,1464 Grm. ergaben 7,45 Ccm. N bei 20,5° und 755,5 Mm. B.
IV. 0,1127 Grm. ergaben 5,6 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. B.

---

[1]) Ber. 14, 2342.

| | Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_4$: | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 66,92 | 66,58 | 66,95 | — | — |
| H | 4,09 | 4,20 | 4,40 | — | — |
| N | 5,20 | — | — | 5,74 | 5,75 %. |
| O | 23,79 | — | — | — | — |

p-Nitrophenylzimmtsäure ist löslich in Aether, heissem Benzol, Alkohol, Eisessig.

Um von der freien Säure zu ihren Salzen zu gelangen, wurde gasförmiges Ammoniak in die alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Da ein Ausfallen des Ammonsalzes nicht eintrat, so wurde die Lösung eingedampft. Das in Wasser gelöste p-nitrophenylzimmtsaure Ammon wurde in kleinen Portionen der Reihe nach mit Lösungen von $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $FeSO_4$, $Fe_2Cl_6$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ behandelt und hierdurch folgende Salze gefällt:

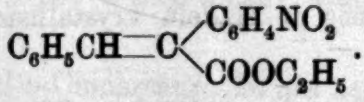
p-nitrophenylzimmtsaures Silber als flockiger weisser Niederschlag, der in Ammoniak löslich war, p-nitrophenylzimmtsaures Kupfer, flockig, hellgrün gefärbt, in getrocknetem Zustande giftgrün, p-nitrophenylzimmtsaures Blei, flockig, weiss, p-nitrophenylzimmtsaures Eisenoxydul, hell gefärbter flockiger Niederschlag, p-nitrophenylzimmtsaures Eisenoxyd, schwach gelblicher gelatinöser Niederschlag, p-nitrophenylzimmtsaures Barium, flockiger, weisser Niederschlag, giebt in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag. Dasselbe gilt von p-nitrophenylzimmtsaurem Calcium.

Analysirt wurde das p-nitrophenylzimmtsaure Silber.

0,1114 Grm. ergaben nach dem Glühen 0,0323 Grm. Ag.

| | Berechnet für $C_{15}H_{10}NO_4Ag$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 28,72 | 28,98 %. |

p-Nitrophenylzimmtsäureäthylester,



Die Darstellung des Aethylesters erfolgte durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die in Alkohol suspendirte Säure. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser in die erkaltete alkoholische Lösung des gebildeten Aethylesters wurde verhindert, dass er in öliger Beschaffenheit ausfiel. Nach einigem Stehen-

lassen krystallisirte ein bereits nahezu reines Produkt aus, welches nach nochmaligem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol analysenrein war. Schmelzp. 86°. Nadeln.

0,1730 Grm. ergaben 0,4832 Grm. $CO_2$ und 0,0790 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,68 | 68,30 % |
| H | 5,07 | 5,07 „. |

### p-Nitrophenylzimmtsäuremethylester,

$$C_6H_5CH{=}C\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\COOCH_3\end{matrix}.$$

Die Darstellung obigen Esters erfolgt in analoger Weise wie diejenige des Aethylesters, indem man die methylalkoholische Lösung der p-Nitrophenylzimmtsäure mit trockner Salzsäure übersättigt. Der p-Nitrophenylzimmtsäuremethylester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 104°.

0,1879 Grm. lieferten 8 Ccm. Stickstoff bei 16° und 754,5 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,95 | 4,92 %. |

### Versuche zur Darstellung von p-Nitrostilben,

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_4NO_2.$$

Zur Darstellung dieses Nitrokörpers wurde versucht, bei der Condensation von Benzaldehyd mit p-Nitrophenylessigsäure durch Steigerung der Temperatur im zugeschmolzenen Rohre die gebildete p-Nitrophenylzimmtsäure unter Kohlensäureabgabe zu spalten. Oberhalb 205° wurde dieselbe in der That zerlegt und aus einer flüssigen, zum grössten Theil verharzten Masse ein brauner, amorpher Körper gewonnen, dessen Befreiung aber von fremden Beimengungen sich als unmöglich erwies.

Die Eigenschaft hochmolekularer Säuren, bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure abzuspalten, ein Umstand, der sich bei der Darstellung der vorher besprochenen Kohlenwasserstoffe stets gleichmässig gut bewährte, bot Veranlassung, die Nitrophenylzimmtsäure daraufhin zu prüfen. Es erfolgte in der That bei 260° Aufspaltung, aber merkwürdiger Weise unter theilweiser Rückbildung von Benzaldehyd; p-Nitrostilben konnte nicht gewonnen werden.

### Anisaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure.

p-Methoxy-p-Nitrostilben,

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CHC_6H_4NO_2\\OCH_3\end{cases}.$$

Schon früher hatte sich bei der Condensation von Anisaldehyd mit Phenylessigsäure die gegenüber Benzaldehyd grössere Reactionsfähigkeit des Anisaldehyds gezeigt. Hier treten diese Unterschiede besonders auffällig zu Tage.

Während es nicht gelungen war, mit Benzaldehyd und Nitrophenylessigsäure das erwartete Umsetzungsprodukt glatt zu erzielen, gelang dies gut bei Verwendung des Anisaldehyds.

Die Condensation beider erfolgte bei sechsstündigem Erhitzen im Rohre auf 210°. Die Ausbeute an Methoxy-p-Nitrostilben war eine sehr gute. Der in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Blättern wohlkrystallisirte Körper (aus Eisessig) schmilzt bei 133°. Löslich in heissem Alkohol, Aceton, Pyridin, Benzol, nicht ganz leicht in Aether.

I. 0,2052 Grm. ergaben 9,9 Ccm. Stickstoff bei 16° u. 756,5 Mm. B.
II. 0,1680 Grm. ergaben 0,4321 Grm. $CO_2$ und 0,0796 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 70,49 | 70,1 % |
| H | 5,10 | 7,26 „ |
| N | 5,5 | 5,60 „. |

p-Methoxy-p-Nitrophenylzimmtsäure war nicht zu fassen. Darauf abzielende Versuche bestätigten, worauf schon in der Einleitung hingewiesen ist, dass Bildung von Säure und Kohlenwasserstoff innerhalb geringer Temperaturschwankungen erfolgt. Versuche zur Darstellung der Säure führten übrigens zu einer neuen Bildungsweise des p-Methoxy-p-Nitrostilbens mittelst dem sonst für sich allein als Condensationsmittel wenig angewendeten Chlorcalcium.

Wurden nämlich Anisaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure bei reichlicher Zugabe von $CaCl_2$ 9 Stunden lang auf 130° erhitzt, so erfolgte reichliche Bildung von p-Methoxy-p-Nitrostilben. Bei Aufarbeitung des Ansatzes konnte unzersetzter

Aldehyd und p-Nitrophenylessigsäure zurückgewonnen werden, der kaum Spuren der p-Methoxy-p-Nitrophenylzimmtsäure enthielt. Es ist dabei sicherlich die bei der niederen Temperatur von 130° erfolgende Kohlensäureabspaltung aus der p-Methoxy-p-Nitrophenylzimmtsäure, die sich primär doch gebildet haben muss, in die Augen fallend.

Es sei der Versuch erwähnt, die Kohlensäureabspaltung zu verhüten dadurch, dass man die zur Condensation bestimmte Mischung unter Druck erhitzte. Durch Einschluss flüssiger Kohlensäure in den für diesen Versuch benutzten Autoclaven sollte die Tendenz zum Zerfall seitens der Säure verhindert werden. Thatsächlich konnte in geringer Menge die etwas oberhalb 170° schmelzende, gelb gefärbte Säure isolirt werden, jedoch war die Ausbeute so gering, dass von ihrer näheren Untersuchung abgesehen werden musste.

### Cuminol und p-Nitrophenylessigsäure.

### Isopropyl-p-Nitrostilben,

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}CHC_6H_4NO_2\\ C_3H_7\end{cases}.$$

Die geringe Umsetzungsfähigkeit des Cuminaldehyds gegenüber dem Anisaldehyd war auch bei dieser Condensation zu constatiren. Ihr zufolge blieb die Ausbeute an reinem Isopropyl-p-Nitrostilben wesentlich hinter der vorher besprochenen Methoxylverbindung zurück. Achtstündiges Erhitzen beider Componenten im zugeschmolzenen Rohr auf 210° liefert das beste Ergebniss. Die Isopropylverbindung von p-Nitrostilben krystallisirt in dunkelgelben, glänzenden Blättchen (aus Eisessig) und schmilzt bei 132°. In heissem Alkohol, Pyridin, Benzol löslich.

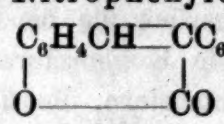
0,1510 Grm. gaben 7 Ccm. Stickstoff bei 16° und 752 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,2 | 5,3 %. |

Chlorcalcium als Condensationsmittel erwies sich als ungeeignet.

### Salicylaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure.

p-Nitrophenylcumarin,



Beide Componenten wurden im Rohr 8 Stunden lang bis auf 220° erhitzt. Die Umsetzung zu p-Nitrophenylcumarin ging hierbei verhältnissmässig glatt vor sich. Der Schmelzpunkt des aus Pyridin in schönen, gelben Krystallen gewonnenen Produkts liegt bei 262°. p-Nitrophenylcumarin ist in Alkohol und Eisessig, selbst bei Siedehitze weniger gut löslich.

I. 0,1700 Grm. ergaben 0,4204 Grm. $CO_2$ und 0,0525 Grm. $H_2O$.
II. 0,1314 Grm. gaben 6,4 Ccm. Stickstoff bei 15° und 749 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{15}H_9NO_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,45 | 67,44 % |
| H | 3,33 | 3,43 „ |
| N | 5,24 | 5,6 „. |

Die besprochenen Condensationen der verschiedenen Aldehyde mit der p-Nitrophenylessigsäure zeigen, dass sich über die Leichtigkeit der Kohlensäureabspaltung eine allgemeine Regel nicht aufstellen lässt; denn während bei den Condensationsprodukten der Phenylessigsäure (ausgenommen bei Einwirkung von Salicylaldehyd) eine gleichmässig gute Kohlensäureabspaltung zu verzeichnen war, konnte bei der Nitrophenylessigsäure der Gegensatz constatirt werden, dass Benzaldehyd mit p-Nitrophenylessigsäure die entsprechende p-Nitrophenylzimmtsäure gab, welche die Kohlensäure sehr schlecht abspaltete, so dass der entsprechende Kohlenwasserstoff nicht zu erhalten war.

Aehnlich verhält sich p-Nitrophenylsäure gegen Salicylaldehyd, indem aus beiden das Anhydrid der p-Nitrophenyl-o-cumarsäure gewonnen wird. Dagegen konnte mit Anisaldehyd keinesfalls die freie Säure erhalten werden, sondern es entstand unter allen angewandten Versuchsbedingungen fast ausschliesslich der Kohlenwasserstoff. Es war von Interesse, zu eruiren, ob andere substituirende Gruppen bei der Phenylessigsäure ähnliche Verhältnisse zeitigten. Es wurde zum Studium in dieser Richtung die p-Chlorphenylessigsäure herangezogen.

## Condensationen mit p-Chlorbenzylcyanid und p-Chlorphenylessigsäure.

### p-Chlorbenzylchlorid, $ClC_6H_4CH_2Cl$.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der p-Chlorphenylessigsäure bildet das p-Chlorbenzylcyanid, welches aus dem entsprechenden Chlorid gewonnen wird. Die Reindarstellung des p-Chlorbenzylchlorids bietet einige Schwierigkeit. Es ist zuerst von Beilstein und Geibner[1]) dargestellt, später von Neuhof und Beilstein und Kuhlberg[2]) näher charakterisirt worden. Es wurde aus dem Produkt der Chlorirung des Toluols in der Kälte bereitet. Hübner und Majert[3]), später Emmerling[4]), bewiesen aber, dass das Reactionsprodukt ein Gemisch von o- und p-Chlortoluol ist, welches beim Weiterchloriren in der Wärme dann natürlich ein Gemisch der Isomeren o- und p-Chlorbenzylchlorid giebt. Von Jackson und Field[5]) ist das p-Produkt zuerst rein aus p-Toluidin gewonnen worden und als glänzende Nadeln vom Schmelzp. 29° beschrieben. Zur Darstellung grösserer Mengen kann man schon eher vom Toluol ausgehen. Bei der Destillation der entstandenen Chlorirungsprodukte können die letzten Reste vom o-Derivat nicht entfernt werden, da die Siedepunkte beider (der o- und p-Verbindung) nahe zusammenfallen. Dieses Chlorid wurde dann in das Cyanid umgewandelt.

### p-Chlorbenzylcyanid, $p\text{-}ClC_6H_4CH_2CN$.

Obiger Körper ist bereits wiederholt dargestellt und beschrieben worden. Die bisherigen Darstellungsweisen[6]) sind aber unpraktisch, weil beim Arbeiten im zugeschmolzenen Rohre nur mit geringen Substanzmengen zu einem Ansatze operirt werden kann.

Dagegen empfiehlt es sich, einfach das p-Chlorbenzylchlorid mit überschüssigem Cyankalium und 90 procent. Alkohol

[1]) Zeitschr. Chem. 1866, 307.
[2]) Ann. Chem. 147, 346.
[3]) Ber. 6, 790.
[4]) Ber. 8, 880.
[5]) Jackson u. Field, Ber. 11, 905.
[6]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 147, 346; Jackson u. White, Ber. 11, 905.

6 Stunden lang im Sieden zu erhalten. Nach diesem Verfahren ergab ein Ansatz von 100 Grm. p-Chlorbenzylchlorid 85 Grm. zwischen 260°—270° destillirendes, gelblich gefärbtes, öliges Cyanid. Das reine Cyanid ist schwach gelb gefärbt, destillirt bei 265°—267° und krysstallisirt bei niederer Temperatur (unterhalb 10°) in langen, prismatischen Nadeln.

Durch mehrtägiges Stehenlassen über geglühter Pottasche beginnt bereits seine Verseifung, wie der Geruch nach Ammoniak zeigt. Jackson und White[1]) geben an, dass das Cyanid bei 29,9° schmilzt. Sie benutzen zur Darstellung dieses Cyanids reines p-Chlortoluol als Ausgangsmaterial. Wahrscheinlich bewirken Spuren der o-Verbindung die bedeutende Herabminderung des Schmelzpunktes; denn es gelang nicht, trotz viermaliger Destillation, das Cyanid oberhalb 10° in festem Zustand zu erhalten.

0,2249 Grm. gaben 17,9 Ccm. Stickstoff bei 14,5° und 748 Mm. B.

| | Berechnet für $C_8H_6NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,26 | 9,24 %. |

Die reichliche Ausbeute an p-Chlorbenzylcyanid gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, welche die von Victor Meyer[2]) mit so glücklichem Erfolge durchgeführten Condensationen von Nitrilen mit Aldehyden ergänzen.

Werden nämlich Nitrile von dem Typus des Benzylcyanids mit aromatischen Aldehyden in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung darauf eine geringe Menge frisch bereiteten Natriumalkoholats[3]) eingetragen, so tritt, besonders bei fortgesetztem Rühren mit einem scharfkantigen Glasstabe, Reaction ein, in einigen Fällen unter merkbarer Erwärmung, und die Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei. Die Reactionsmasse wird an der Saugpumpe abgesaugt, und zunächst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol zur Entfernung noch vorhandener Ausgangskörper gewaschen.

Die Reinigung geschah je nachdem durch Krystallisation aus Alkohol, beziehentlich Eisessig. Die Ausbeuten sind sehr gute.

---

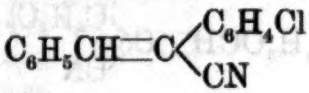
[1]) Ber. 11, 905.

[2]) Ann. Chem. 250, 147.

[3]) Es sei darauf hingewiesen, dass, wie Versuche ergaben, wässrige Natronlauge denselben Dienst verrichtet.

### Benzaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid.

### p-Chlorphenylzimmtsäurenitril,



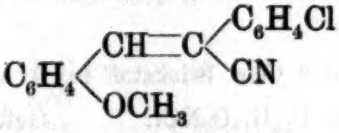
Der Schmelzpunkt dieses aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirten Cyanids liegt bei 112,5°. Es ist leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, nicht ganz leicht löslich in Aether.

0,1640 Grm. lieferten 0,4540 Grm. $CO_2$ und 0,0660 Grm. $H_2O$.
0,1727 Grm. gaben 8,8 Ccm. Stickstoff bei 11° und 748 Mm. B.
0,2142 Grm. Substanz gaben 0,1266 Grm. AgCl.

| | Berechnet für $C_{15}H_{10}NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 75,20 | 75,5 % |
| H | 4,20 | 4,4 „ |
| N | 5,80 | 5,96 „ |
| Cl | 14,80 | 14,62 „. |

### Anisaldehyd und Chlorbenzylcyanid.

### p-Methoxy-p-Chlorphenylzimmtsäurenitril,



Der Schmelzpunkt dieses Körpers nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol liegt bei 127,5°. Breite Prismen.

0,1868 Grm. lieferten 8,3 Ccm. N bei 9° und 750 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}ONCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,2 | 5,29 %. |

Hiervon wurde das Bromadditionsprodukt dargestellt, indem in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Nitrils unter Rühren tropfenweise Brom in äquimolekularer Menge zugefügt wurde.

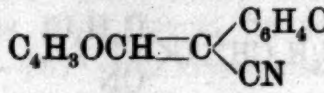
Das Bromid, $CH_3OC_6H_4CHBrCBrC_6H_4ClCN$, krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden, weissen Prismen aus, die bei 164,5° schmelzen.

0,2625 Grm. ergaben 8,8 Ccm. Stickstoff bei 13° und 752,5 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}ONClBr_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 3,3 | 3,8 %. |

### Furfurol und p-Chlorbenzylcyanid.

Furfur-p-Chlorphenylacrylsäurenitril,



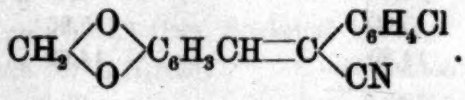
Dieses Nitril ist ziemlich leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus 50 procent. Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen, sammtartigen Nadeln. Schmelzp. 80°.

0,2080 Grm. gaben 11,6 Ccm. Stickstoff bei 10° und 750 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{13}H_8ONCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 6,10 | 6,58 %. |

### Piperonal und p-Chlorbenzylcyanid.

p-Chlorphenylmethylendioxyzimmtsäurenitril,



Dieser Körper ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, auch nicht ganz leicht löslich in Aether, krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in prismatischen Aggregaten und schmilzt bei 165°.

0,1945 Grm. gaben 9 Ccm. Stickstoff bei 9° und 750 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,96 | 5,39 %. |

Die leichte Condensationsfähigkeit des Piperonals mit Chlorbenzylcyanid bot Veranlassung, dasselbe auch auf seine Einwirkung auf Benzylcyanid und p-Nitrobenzylcyanid zu prüfen. Die Condensationen verliefen ebenso glatt wie obige.

### Piperonal und Benzylcyanid.

α-Phenylmethylendioxyzimmtsäurenitril,

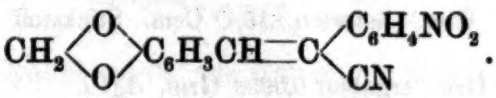
Das Condensationsprodukt wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es ist auch in heissem Eisessig löslich, dagegen nicht ganz leicht in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 122°.

I. 0,2151 Grm. lieferten 11,4 Ccm. Stickstoff bei 22° u. 755,5 Mm. B.
II. 0,2017 Grm. ergaben 0,5676 Grm. $CO_2$ und 0,0941 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,11 | 76,80 % |
| H | 4,42 | 4,63 „ |
| N | 5,62 | 5,95 „. |

### Piperonal und p-Nitrobenzylcyanid.

p-Nitrophenylmethylendioxyzimmtsäurenitril,



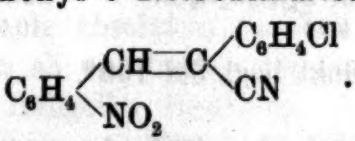
Das Condensationscyanid krystallisirt in schönen, gelben Nadeln aus Alkohol, worin es nur durch längeres Kochen in Lösung zu bringen ist. Nicht ganz leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und warmem Eisessig. Schmelzp. 187°.

I. 0,1861 Grm. lieferten 15,75 Ccm. Stickstoff bei 20° u. 757 Mm. B.
II. 0,2266 Grm. ergaben 0,5395 Grm. $CO_2$ und 0,0747 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 65,30 | 64,94 % |
| H | 3,40 | 3,60 „ |
| N | 9,53 | 9,57 „ |
| O | 21,77 | —. |

### o-Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzylcyanid.

p-Chlorphenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril,



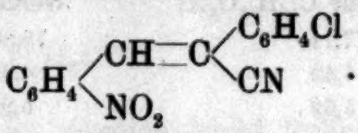
Dieses Cyanid ist in siedendem Alkohol bedeutend leichter löslich, als die weiter unten beschriebenen Isomeren. Leicht löslich in heissem Eisessig. Es krystallisirt in hellgrünen, seidenartigen, haarförmigen Aggregaten und schmilzt bei 161°.

0,1952 Grm. lieferten 16,9 Ccm. Stickstoff bei 12° und 750 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,84 | 10,12 %. |

### m-Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzylcyanid.

### p-Chlorphenyl-m-Nitrozimmtsäurenitril,



Dasselbe ist selbst in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, in Eisessig leichter; hieraus krystallisirt es beim Erkalten in hellgelben, breiten, glasglänzenden, prismatischen Tafeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°.

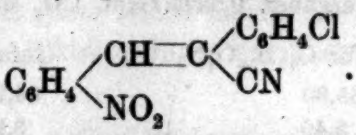
I. 0,1926 Grm. lieferten 16,1 Ccm. Stickstoff bei 10,5° und 748 Mm. B.

II. 0,1926 Grm. ergaben 0,0958 Grm. AgCl.

| | Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,84 | 8,87 % |
| Cl | 12,46 | 12,64 „. |

### p-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid.

### p-Chlorphenyl-p-Nitrozimmtsäurenitril,



Diese Verbindung ist zwar etwas leichter löslich in heissem Alkohol, wird aber am zweckmässigsten behufs Reinigung aus Eisessig krystallisirt, woraus sie in gelben, feinen Nadeln ausschiesst.

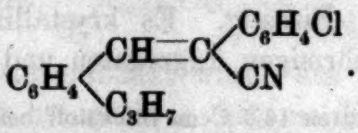
0,1600 Grm. lieferten 13,8 Ccm. Stickstoff bei 11° und 748 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,84 | 10,09 %. |

Der Schmelzpunkt liegt bei 166°.

### Cuminol und p-Chlorbenzylcyanid.

### p-Chlorphenylisopropylzimmtsäurenitril,



Das Nitril krystallisirt aus Alkohol in feinen, perlmutterglänzenden Blättern, vielfach auch flachen, zwillingsförmigen

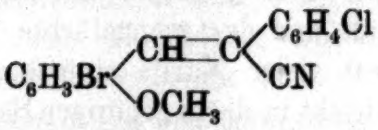
Tafeln aus. Schmelzpunkt 126°. Löslich in Aether, heissem Eisessig.

0,1894 Grm. lieferten 8,3 Ccm. Stickstoff bei 15° und 749 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{18}H_{16}NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,98 | 5,05 %. |

### Bromanisaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid.

p-Chlorphenyl-p-methoxymonobromzimmtsäurenitril,



Dieses Cyanid wurde zur Reinigung gleichfalls aus Alkohol umkrystallisirt und erschien unterm Mikroskop als krystallinisch blättrige Masse. Als Schmelzpunkt wurde 164° beobachtet.

0,1807 Grm. lieferten 6,7 Ccm. Stickstoff bei 13° und 751 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}ONClBr$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,18 | 4,42 %. |

### Isonitroso-p-chlorbenzylcyanid.

Zur weiteren Charakterisirung des p-Chlorbenzylcyanids wurde die Isonitrosoverbindung desselben dargestellt, indem in ein Gemisch von 10 Grm. p-Chlorbenzylcyanid und 8 Grm. Amylnitrit unter Kühlung mit Wasser 1,8 Grm. Natrium, in 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst, eingetragen wurden. Augenblicklich wurde unter lebhafter Selbsterwärmung das Natriumsalz der Isonitrosoverbindung abgeschieden. Es wurde auf der Saugplatte gesammelt, durch Waschen mit wenig Alkohol und Wasser gereinigt, auf dem Thonteller getrocknet und danach aus möglichst wenig absolutem Alkohol gereinigt. Es schied sich krystallinisch ab und hatte nach dem Trocknen pulverige Beschaffenheit. Hellgelb. Beständig.

Durch Zufügen von Säure zu der neutralen wässrigen, auf 0° abgekühlten Lösung dieses Salzes krystallisirte nach einiger Zeit die freie Isonitrosoverbindung in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche bei 110° schmelzen.

Unterlässt man vor dem Uebersättigen des Natriumsalzes mit Mineralsäure die Kühlung auf 0°, so tritt momentan Zersetzung ein unter Entwicklung von Blausäuredämpfen, und ein öliger, nach Buttersäure riechender Körper bleibt zurück.

0,1258 Grm. lieferten 16,5 Ccm. Stickstoff bei 13° und 754,5 Mm. B.

| | Berechnet für $ClC_6H_4CNC{=}NOH = C_8H_5N_2OCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 15,52 | 15,34 % |

Das Silbersalz dieser Verbindung ist äusserst leicht zersetzlich. Wird es mit Wasser erwärmt, so erfolgt schon unter 100° energische Zersetzung unter Verpuffung. Längeres Stehenlassen an der Luft wirkt gleichfalls zersetzend. Beständiger sind das Natriumsalz und das grüngefärbte Kupfersalz.

Die Eigenschaft vieler Nitrile einfacheren Baues, durch verseifende Mittel leicht in die zugehörigen Säuren überzugehen, besitzen die oben kurz beschriebenen Nitrile complicirterer Natur nicht. Diese Schwerverseifbarkeit des Benzyliden-Benzylcyanids und der derivirten Produkte ist auffallend, da Benzylcyanid selbst sich sehr leicht verseift, bei anderer Gelegenheit auch constatirt worden ist, dass dieselbe leichte Verseifbarkeit Benzoylbenzylcyanid

$$(C_6H_5COCHCN)\cdot C_6H_5$$

besitzt.

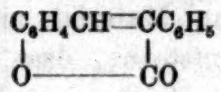
Sowohl Säuren wie Alkalien vermochten, selbst bei Erhitzen im Rohre auf höhere Temperatur, entweder gar nicht verseifend einzuwirken, oder lieferten besten Falls stark verschmierte Produkte, welche von harzigen Beimengungen nicht befreit werden konnten. Von ebensowenig Erfolg war die Methode L. Bouveault's[1]), welcher durch Behandlung der Cyanide mit concentrirter Schwefelsäure zunächst zu den Säureamiden gelangt.

Ein Versuch könnte allerdings für die Verseifbarkeit dieser Nitrile sprechen. Erhitzt man nämlich Salicylaldehyd mit Benzylcyanid für sich im Rohre auf 240°, so findet Condensation statt. Das entstandene feste Condensationsprodukt ist unlöslich in kalter Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in Prismen vom Schmelzp. 140°. Durch die Analyse wurde die Identität des Körpers mit Phenylcumarin voll erwiesen.

---

[1]) Ber. 26, 773; 28, 917.

0,0979 Grm. ergaben 0,2893 Grm. $CO_2$ und 0,0396 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für  $= C_{15}H_{10}O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 81,08 | 80,6 % |
| H | 4,50 | 4,4 „. |

Wahrscheinlich ist die Verseifung des Nitrils und Entstehung des Phenylcumarins darauf zurückzuführen, dass anfangs bei der hohen Temperatur aus beiden Componenten wohl Wasser austritt, vielleicht unter complicirtem Verlauf der Reaction, dass dieses frei gewordene Wasser noch nicht gebundenes Benzylcyanid verseift, so dass weiterhin Phenylessigsäure zur Reaction gelangt.

## p-Chlorphenylessigsäure.

p-Chlorbenzylcyanid lässt sich ebenso leicht verseifen wie Benzylcyanid selbst. Am geeignetsten zur Darstellung der p-Chlorphenylessigsäure erwies sich einstündiges Kochen des p-Chlorbenzylcyanids mit überschüssigem concentrirten Kali während bekanntlich bei Benzylcyanid concentrirte Salzsäure die Verseifung am glattesten hervorruft, ein Gegensatz im Verhalten beider, der sehr merkwürdig ist.

Neuhof[1]) hat zuerst die p-Chlorphenylessigsäure dargestellt und als Schmelzp. 60° beobachtet, Radziszewski[2]) giebt ihn zu 68° an, später haben Jackson und White[3]) denselben zu 103,5°—104° gefunden, endlich ist er von Schotten[4]) auf 105°—106° bestimmt worden. Diese auffallenden Differenzen haben ihren Grund in der merkwürdig schwierigen Reinigung obiger Säure. Es wurde gefunden, dass dieselbe zweckmässig bewerkstelligt wird, indem man das bei der Verseifung erhaltene rohe Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die freie Säure danach aus Wasser umkrystallisirt, hierauf wieder das Kali-, beziehentlich Natronsalz herstellt, die freie Säure wieder ausfällt, diese wieder aus

[1]) Ann. Chem. 147, 346.
[2]) Ber. 2, 208.
[3]) Ber. 11, 905.
[4]) Zeitschr. physiolog. Chem. 7, 27.

Wasser umkrystallisirt und diesen Process mehrfach wiederholt. Die Säure erhält so einen constanten Schmelzpunkt von 105°; allerdings sind die Verluste an Material nicht unbeträchtlich, die besonders dadurch entstehen, dass bei der Reinigung der freien Säure aus Wasser trotz längeren Kochens ein öliger, unlöslicher Rückstand bleibt. Die p-Chlorphenylessigsäure krystallisirt in weissen Nadeln und riecht schwach nach Phenylessigsäure.

Die wichtigsten Salze dieser Säure sind von Neuhof[1]) dargestellt, dagegen fehlen in der Litteratur Angaben über den Aethyl- und Methylester. Diese werden erhalten, wenn in eine äthylalkoholische, beziehentlich methylalkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Der

Parachlorphenylessigsäureäthylester,
$= ClC_6H_4CH_2COOC_2H_5$,

krystallisirt in feinen weissen Nadeln — Reinigung geschah durch Destillation bei Atmosphärendruck — schmilzt bei 32° und siedet bei 260°.

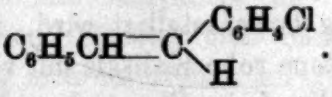
0,2000 Grm. gaben 0,4401 Grm. $CO_2$ und 0,1060 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 60,4 | 60,01 % |
| H | 5,5 | 5,88 „. |

Der Methylester, $p\text{-}ClC_6H_4CH_2COOCH_3$, ist flüssig und siedet oberhalb 200°.

Benzaldehyd und p-Chlorphenylessigsäure.

Parachlorstilben,



Die Condensation beider Componenten erfolgt bei 20stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 300°. Der in Natronlauge unlösliche, aus Eisessig umkrystallisirte, rein weisse blättrige Körper schmilzt bei 129°. Das Zwischenprodukt, die p-Chlorphenylzimmtsäure, war nicht zu fassen.

---

[1]) Ann. Chem. 147, 347.

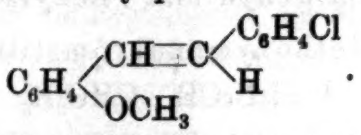
0,0842 Grm. ergaben 0,2402 Grm. $CO_2$ und 0,041 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{10}NCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 78,2 | 77,8 % |
| H | 5,13 | 5,4 „ . |

Der Körper ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Eisessig, Pyridin.

### Anisaldehyd und p-Chlorphenylessigsäure.

### p-Methoxy-p-chlorstilben,



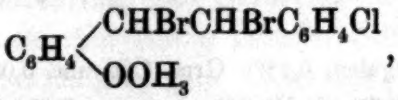
Unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung von p-Chlorstilben, vollzog sich die Bildung obigen Körpers. Die Ausbeute war eine vorzügliche. Der Schmelzpunkt des in der Lösung schwach fluorescirenden, in grossen, ins Violette schimmernden Blättern krystallisirenden Körpers liegt bei 177,5°.

0,1958 Grm. ergaben 0,528 Grm. $CO_2$ und 0,0954 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{13}OCl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 73,65 | 73,54 % |
| H | 5,32 | 5,41 „ . |

Das Bromadditionsprodukt:

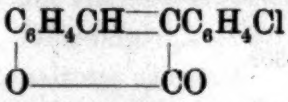
### p-Methoxy-p-chlorstilbendibromid,



wurde gewonnen, indem dem in Aether gelösten Kohlenwasserstoff Brom zugefügt wurde. Das Dibromid fiel in schönen, weissen Nädelchen aus, und wurde durch Waschen mit Aether gereinigt. Kochen mit Eisessig wirkt zersetzend. Man erhält dabei einen öligen Körper.

### Salicylaldehyd und Chlorphenylessigsäure.

### p-Chlorphenylcumarin,



20 stündiges Erhitzen im Rohr auf 300° von Salicylaldehyd und p-Chlorphenylessigsäure bildete p-Chlorphenylcumarin in reichlicher Menge.

Der Schmelzpunkt des aus Eisessig gereinigten, in büschelförmig vereinigten röthlichen Prismen krystallisirenden Körpers liegt bei 184°.

0,2250 Grm. ergaben 0,5778 Grm. $CO_2$ und 0,0618 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 70,20 | 70,04 % |
| H | 3,51 | 3,5 „ . |

## Bromanisaldehyd und Phenylessigsäure.

### p-Methoxymonobromstilben,

$$C_6H_3BrCH{=}CHC_6H_5$$
$$|$$
$$OCH_3$$

Dass auch im Kerne substituirte Aldehyde zur Condensation mit Säuren geeignet sind, zeigt das Verhalten des Bromanisaldehyds. Er wurde nach der Vorschrift von Cahours[1]) aus Anisaldehyd durch tropfenweisses Zufliessenlassen der berechneten Menge Brom gewonnen. Aus Natronlauge krystallisirt er in strahlenförmig gruppirten Nadeln aus und schmilzt bei 52°. (Letztere Angaben fehlen bei Cahours.)

Wurden Bromanisaldehyd und Phenylessigsäure 24 Stunden lang auf 220° im Rohr erhitzt, so war die Ausbeute an p-Methoxymonobromstilben eine recht befriedigende. Der aus Alkohol in schönen glänzenden Blättern krystallisirende Körper schmilzt bei 138°.

0,1234 Grm. ergaben 0,2820 Grm. $CO_2$ und 0,0541 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{15}H_{13}OBr$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 62,28 | 62,32 % |
| H | 4,5 | 4,87 „ . |

Der Körper ist löslich in Aether und heissem Alkohol.

Erfolglos blieb die Einwirkung von Furfurol und einfach bromirtem Salicylaldehyd auf Phenylessigsäure und Chlorphenylessigsäure.

Dresden, im Januar 1900.

---

[1]) Ann. Chem. 56, 308.

# Ueber die Darstellungsmethoden der Acrylsäure;

von

**Einar Biilmann** und **Alfred Wöhlk.**

Obgleich viele Bildungs- und Darstellungsmethoden für Acrylsäure in der Litteratur angegeben sind, ist man doch ziemlich unsicher in der Wahl zwischen ihnen, indem man fast keine Angaben über die Ergiebigkeit der Methoden findet, und indem auch in der Regel Erläuterungen fehlen, wonach man mit Sicherheit arbeiten oder schliessen kann, inwiefern man nur einer Bildungsmethode gegenübersteht, oder ob man es mit einer wirklichen Darstellungsmethode zu thun hat.

Bei der Wahl einer Darstellungsmethode giebt es ja drei Factoren, mit denen man rechnen muss: die Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials, die Umständlichkeit der Operationen und die Grösse der Ausbeute.

Was nun das Ausgangsmaterial betrifft, so ist dieses in allen Fällen direct oder indirect Glycerin, das durch höchst verschiedene Processe in Acrylsäure übergeführt wird. Dagegen sind Synthesen noch nicht gelungen.

Von den schon vorliegenden Methoden haben wir die folgenden vier untersucht:

1. Die Ueberführung des Glycerins in Acroleïn und die Oxydation dieses zu Acrylsäure mittelst Silberoxyd.

2. Die Ueberführung des Glycerins in Acroleïn, das durch Chlorwasserstoffaddition $\beta$-Chlorpropionaldehyd giebt, welcher darnach durch Salpetersäure zu $\beta$-Chlorpropionsäure oxydirt wird, woraus man mittelst Alkalien Acrylsäure bekommt.

3. Die Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure, die mit Jodphosphor $\beta$-Jodpropionsäure giebt, aus der man die Acrylsäure durch Jodwasserstoffabspaltung bekommt.

4. Ueberführung des Allylalkohols in Dibrompropylalkohol, Oxydation dieses zu Dibrompropionsäure, aus der die Acrylsäure durch Bromabspaltung entsteht.

Wir haben jeder für sich gearbeitet und wollen jetzt die gesammelten Resultate der Untersuchungen darlegen.

# Acrylsäure aus Glycerin;

von

Alfred Wöhlk.

## Darstellung von Acroleïn.

Die Methode zur Darstellung des Acroleïns, die von ihrem Entdecker, Redtenbacher,[1]) angegeben ist, wird heute noch angewandt, aber ist doch im Laufe der Zeit etwas modificirt worden.[2]) Nur E. Fischer[3]) hat es in grösserer Menge und mit gutem Erfolg dargestellt, nämlich 1700 Grm. aus 12,5 Kilo Glycerin. — Da ich mit dieser Methode sehr lange beschäftigt war, will ich hier mittheilen, wie man mit Hülfe gewöhnlicher Laboratorienapparate Acroleïn einigermaassen leicht, wenn auch nicht in besonders grosser Menge auf einmal darstellen kann.

Das Verhältniss zwischen Glycerin und Kaliumbisulfat ist dasselbe wie das gewöhnliche, auch von E. Fischer angewandte. Ebenso benutze ich einen solchen Destillirapparat von Kupfer, wie in Fischer's „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate" erwähnt ist. Dieser wird auf einen Gasapparat mit Rundbrenner gestellt und mit Kühlrohr, Vorstoss und Vorlage verbunden.

Als Vorlage dient ein Liter-Kolben, nach dessen Boden ein Glasrohr führt, welches mit dem Vorstoss durch ein Stück Kautschuckschlauch verbunden ist.

Auf das seitliche Rohr des Fractionirkolbens wird ein Pfropf angebracht, der zu dem Kühlrohr passt, welches später bei dem Abdestilliren von Acroleïn benutzt wird. Weiter wird auf das seitliche Rohr des Fractionirkolbens ein Kautschuckschlauch befestigt, welcher an dem anderen Ende mit einem Stück Glasrohr verbunden ist.

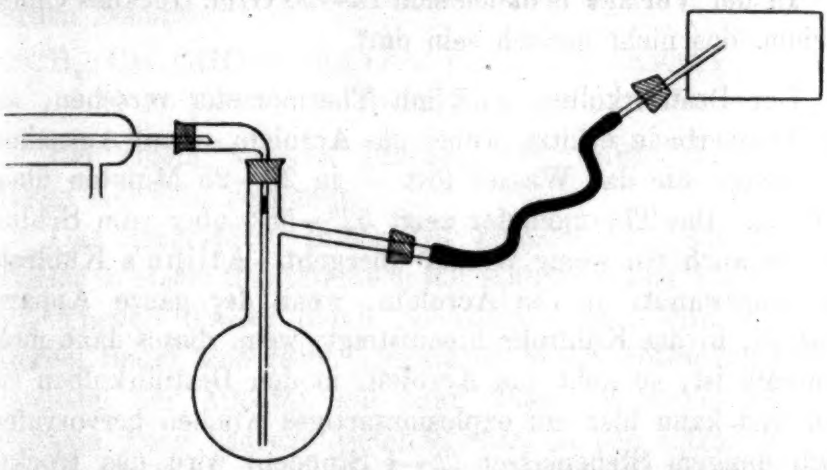
---

[1]) Ann. Chem. 47, 120.

[2]) Geuther u. Cartmell, das. 112, 2; Hübner, das. 114, 35; Romburgh, Bull. soc. chim. 36, 550; Aronstein, Ann. Chem. Suppl. III, 180.

[3]) Ber. 20, 3388.

Dieses Glasrohr geht durch einen Pfropf, der genau zu dem Halse des Fractionirkolbens passt. Hierbei ist es leicht, wenn die Destillation fertig ist, abzubrechen und das Ueberdestillirte abzuschliessen. — Die Erhitzung des Destillirgefässes darf nicht zu gewaltig sein, da hierbei das Kupfer bedeutend angegriffen und die Ausbeute von Acroleïn kleiner wird. Es wird gearbeitet mit 600 Grm. Glycerin, welches mit 1200 Grm. grob gepulvertem Kaliumbisulfat vermischt, 5 bis 6 Tage vor dem Destilliren in dem verschlossenen Destillirgefäss stehen muss, sonst bekommt man geringere Ausbeute.



Nach dem Verlaufe von $3^1/_4$—$3^1/_2$ Stunden ist die Destillation zu Ende, was man daran sieht, dass keine Oeltropfen mehr im Kühlrohr sichtbar sind. (Fortgesetzte Destillation vermehrt die Menge von schwefliger Säure.)

Während der ganzen Destillation wird die Vorlage mittelst einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz gut gekühlt. Hierbei bildet sich in der Vorlage eine Eiskruste, was vortheilhaft ist.

Im Anfange der Destillation merkt man deutlich den Acroleïngeruch am Ende des Kautschuckschlauches, welcher im Zugloch liegt; aber nach kurzer Zeit merkt man nichts mehr, da das Destillat nun über dem Ende des Glasrohres steht, welches nach dem Boden der Vorlage geht.

Das Destillat wird nun mit 65—68 Grm.[1]) fein zerriebener

[1]) Eine grössere Menge (ungefähr 200 Grm.) rief eine Polymerisation von beinahe allem Acroleïn hervor, als dieses abdestillirt werden sollte.

Bleiglätte gesättigt, wobei eine Wärmeentwicklung stattfindet; aber diese dient zum Schmelzen des Eises, ohne dass merkbare Mengen Acroleïn entweichen. Nun wird das Acroleïn auf dem Wasserbade abgetrieben, indem der Fractionirkolben mit einem Allihn'schen Kühlrohr und dieses direct mit einem kleineren Fractionirkolben verbunden ist, der in einer Kältemischung gekühlt wird. Auch hier geht zum Boden der Vorlage ein Glasrohr, das durch ein Stück Kautschuckschlauch mit dem Kühlrohr verbunden ist.

In der Vorlage befinden sich 15—20 Grm. trocknes Chlorcalcium, das nicht basisch sein darf.

Der Destillirkolben wird mit Thermometer versehen, auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Acroleïn — mit Ausnahme der Menge, die das Wasser löst — in 25—25 Minuten überdestillirt. Das Thermometer zeigt 52°—53°, aber zum Schluss 60°, da auch ein wenig Wasser übergeht. Allihn's Kühlrohr wird angewandt, da das Acroleïn, wenn der ganze Apparat dicht ist, in das Kühlrohr hinaufsteigt; wenn dieses dann nicht geräumig ist, so geht das Acroleïn in den Destillirkolben zurück und kann hier ein explosionsartiges Kochen hervorrufen. Nach einigem Stehenlassen (2—4 Stunden) wird das trockne Acroleïn beinahe ohne Polymerisation abdestillirt, wobei das Thermometer 52°—52,5° zeigt.

So bekommt man 83—92 Grm. Acroleïn aus 600 Grm. Glycerin. In einem Falle, wo 600 Grm. einmal krystallisirtes Glycerin verwandt wurde, war die Ausbeute nur 65 Grm. Es muss also offenbar eine passende Wassermenge im Glycerin enthalten sein.

Während der Darstellung von Acroleïn ist es wohl nothwendig, schnell zu arbeiten, um Polymerisation zu vermeiden; hat man aber erst das trockne Acroleïn, so ist es einigermaassen haltbar, wenn nur Luft und Licht ausgeschlossen sind. — So habe ich 50 Grm. Acroleïn einen Monat lang stehen lassen, ohne dass es merkbar polymerisirt schien. Eine andere Portion, die einige Tage gestanden hatte, wurde mit einem nur geringen Verlust umdestillirt.

## I. Acrylsäure aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd.

Diese Methode, die ursprünglich von Redtenbacher[1]) angegeben ist, hat Claus[2]) später verbessert, indem er nicht das trockne Acroleïn, sondern das in Wasser gelöste, mit frisch dargestelltem und ausgewaschenem Silberoxyd oxydirt. Da kein Gewichtsverhältniss angegeben ist, habe ich (Präparat *A*) eine solche Menge Acroleïn verwandt, dass alles Silberoxyd in acrylsaures Silberoxyd umgewandelt gedacht werden konnte:

$$2CH_2:CH\cdot CHO + 3Ag_2O = 2CH_2:CH\cdot COOAg + 4Ag + 2H_2O.$$

Bei einem anderen Präparat (*B*) wurde die doppelte Menge Acroleïn verwandt.

Das ausgespülte Silberoxyd befindet sich mit wenigem Wasser in einem 2-Literkolben mit Kühlrohr, und das Acroleïn, in 5 Theilen Wasser durch Schütteln gelöst, wird zugesetzt. Hierbei findet eine recht bedeutende Wärmeentwicklung statt. Nachdem der Apparat ein paar Tage mit einem undurchsichtigen Tuch bedeckt gestanden hat, ist der Acroleïngeruch (bei *A*) beinahe verschwunden. Der Inhalt des Kolbens wird in eine Schale übergeführt, und die auf der inwendigen Seite des Kolbens festsitzenden gelbbraunen Krystalle (Silberacrylat im etwas reducirten Zustande) abgelöst.

Es wird kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei scheidet sich ein dichter, bräunlicher Schaum[3]) aus, welcher klares Filtriren hindert. Es wird deswegen fast bis zur Trockenheit eingedampft, 10 procent. Schwefelsäure zugesetzt und nun

---

[1]) Ann. Chem. 47, 125.

[2]) Das. Suppl. II, 123.

[3]) Die schwarze Mischung zeigt sich nach Filtriren bei Verdünnung mit Wasser als eine vollständig klare Lösung; durch Ansäuern mit Schwefelsäure wird ein brauner Niederschlag ausgeschieden, der beim Auswaschen mit Wasser wieder zum Theil gelöst wird und aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgeschieden wird. Der Niederschlag enthält 73,64 % Ag, die schwefelsaure Lösung ist dagegen silberfrei. Es scheint also unlösliches Silber gebildet zu sein. E. B.

klar filtrirt. Hierbei bekommt man eine schwach gelbliche Lösung, aus der die Acrylsäure über offenem Feuer entweder mittelst Wasserdampfs oder unter Durchleiten von Kohlensäure abdestillirt wird. Bei *A* werden aus 28 Grm. Acroleïn 550 Ccm. eines wie dünner Essig riechenden Destillates gewonnen, das nur 5,5 Grm. Acrylsäure enthält (= 15,3 % der theoretischen Ausbeute).

Aus Präparat *B*, wobei 56—58 Grm. Acroleïn und dieselbe Menge Silberoxyd, wie unter *A*, verwandt wurde, erhielt man nach Oxydiren eine Flüssigkeit, die furchtbar nach Acroleïn roch. Dieses konnte bei Durchleiten von Luft weder entfernt, noch vollständig oxydirt werden. Es wird 10procent. Schwefelsäure zugesetzt und filtrirt, wobei man eine gelbe Lösung bekommt. Wie unter *A* wird die Acrylsäure abdestillirt, wobei das Acroleïn sich beinahe vollständig polymerisirt und sich in braunen, harzigen, geschmolzenen Klumpen ausscheidet.

2480 Kubikcm. Destillat werden gewonnen, das 19,75 Grm. Acrylsäure enthält (= 38,13 % der theoretischen Ausbeute, aus dem verwandten Silberoxyd berechnet).

Die Säure nach *A* wird in das Bleisalz übergeführt, indem unter Erwärmen auf dem Wasserbade die ungefähr berechnete Menge von Bleiweiss (oder Oxyd) zugefügt, warm filtrirt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft wird.

Während des Eindampfens wird Acrylsäurelösung zugefügt, wobei man die Lösung beständig sauer hält; so wird ein schönes Präparat gewonnen und die Bildung von basischem Salz soweit wie möglich vermieden. Das Bleisalz scheidet sich bisweilen in mehrere Zoll langen, prachtvollen, seideglänzenden, dünnen Nadeln aus. Das Salz, das man aus der Mutterlauge beim Eindampfen gewinnt, ist etwas basisch und nicht so schön krystallisirt. Es hält leicht Mutterlauge zurück und wird deswegen über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Analyse.

Das Salz, in warmem Wasser gelöst, wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und dadurch die Bleimenge als Bleisulfat bestimmt.

0,901 Grm. geben 0,793 Grm. $PbSO_4$, woraus 60,12 % Pb } Theorie
0,755 Grm. geben 0,658 Grm. $PbSO_4$, woraus 59,54 % Pb } 59,24 % Pb.

Die Säure wird beim Eindampfen mit kohlensaurem Natron in acrylsaures Natron übergeführt. Hierbei scheidet sich das

Natronsalz in der von Claus näher beschriebenen, charakteristischen Weise und in eigenthümlicher Form („dendritenförmig") aus.

Auch hier wird beobachtet, wie leicht die acrylsauren Salze Säure abgeben; denn wenn auch die Flüssigkeit zuerst merkbar sauer ist, wird sie doch nach einigem Abdampfen eine merkbare alkalische Reaction zeigen. Die Na-Menge wird nach Claus als kohlensaures Natron bestimmt. Beim Glühen im Platintiegel bläht sich das Salz sehr stark auf und wird bedeutend verkohlt. Deswegen lasse ich das Salz bei niedriger Temperatur verkohlen, kühle es ab, setze 1—2 Kubikcm. Wasser hinzu und trockne es im Trockenschrank. Die leichten Kohlen liegen nun über dem ausgelaugten kohlensauren Natron, wonach sie bei vorsichtigem Glühen leicht und vollständig verbrennen. Eventuell muss man die Auslaugeoperation wiederholen, wonach beim Glühen reines kohlensaures Natron zurückbleibt.

**Analyse I.**

Bei einfachem Glühen des Salzes bleibt ein gräuliches $Na_2CO_3$ zurück, während einiges Na weggegangen zu sein scheint.

0,750 Grm. geben 0,418 Grm. $Na_2CO_3$, woraus 24,19 % Na (Theorie 24,47 %).

**Analyse II.**

0,5205 Grm. geben 0,2957 Grm. $Na_2CO_3$, woraus 24,66 % Na; hiermit stimmt die alkalische Reaction des Salzes gut überein.

## II. Acrylsäure durch Ueberführen von Acroleïn in β-Chlorpropionaldehyd und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der hieraus dargestellten β-Chlorpropionsäure.

Geuther und Cartmell[1]) haben gefunden, dass trocknes Acroleïn eine grosse Menge von trocknem Chlorwasserstoff aufnimmt und dabei in unlösliches „salzsaures Acroleïn" (s. β-Chlorpropionaldehyd) übergeht. Krestownikoff[2]) oxydirte diesen Aldehyd mit starker Salpetersäure und kam dabei zu β-Chlorpropionsäure. Da nun die β-Chlorpropionsäure bei Behandlung mit Kali sehr leicht Chlorwasserstoff abgiebt, hat

[1]) Ann. Chem. 112, 3.

[2]) Jahresber. 1880, S. 696.

Moureu[1]) hierdurch eine Darstellungsmethode von Acrylsäure angegeben. Moureu giebt an, dass 1000 Grm. Acroleïn ihm 750 Grm. Acrylsäure geben. Einen so glänzenden Erfolg konnte ich — selbst beim sorgfältigsten Arbeiten — nicht erreichen, muss aber doch einräumen, dass die Methode zu einer reinen Acrylsäure führt und ungleich besser ist, als die Methode, die auf Oxydation durch Silberoxyd beruht.

Indem ich genau die Angaben von Moureu auch bezüglich der Gewichtsverhältnisse befolge, muss ich doch gewisse präparative Vorsichtsmaassregeln angeben, die ich nach mehreren wiederholten Darstellungen als nöthig gefunden habe.

Ich arbeite mit 82—91 Grm. Acroleïn, das in einem passenden Kolben, in Kältemischung gestellt, im Laufe von ungefähr $2^1/_2$ Stunden mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt wird. Hierbei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Beim Durchleiten von Luft wird der Ueberschuss von Chlorwasserstoff entfernt. Wenn der hierbei entstandene $\beta$-Chlorpropionaldehyd mit starker Salpetersäure ($D = 1{,}47$) oxydirt werden soll, so muss es in kleinen Portionen von nicht mehr als ca. 15 Grm. geschehen, da die Reaction sonst zu gewaltsam wird. Der grossen Wärmeentwicklung wegen muss der Kolben, in welchem man das Oxydiren vornimmt, in der Nähe eines gut wirkenden Zugloches angebracht und mit Eiswasser gekühlt werden. Weiter muss man während der Oxydation den Kolben ganz ruhig halten und ihn nicht drehen oder schütteln, da die Reaction sonst so gewaltsam werden kann, dass ein Theil des Inhaltes aus dem Halse des Kolbens spritzt. Wenn die Oxydation vorüber ist, dampft man in einer Schale auf dem Wasserbad ein, wobei man ein gelbliches Oel bekommt, das beim Kühlen auf Eis schnell zu einer talgartigen Masse kleiner, weisser Krystalle von $\beta$-Chlorpropionsäure erstarrt. Diese schliessen jedoch Stickstoffoxyde ein, und zu deren Entfernung — was nöthig ist, um eine reine Acrylsäure zu bekommen — muss man die Säure wiederholt auf dem Wasserbade nach Zusatz von wenig Wasser eindampfen. Aber hierbei wird die Säure offenbar zum Theil gespalten. — Nach sorgfältigem Absaugen der öligen Mutterlauge, Trocknen erst zwischen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 386—392.

Filtrirpapier, dann längere Zeit über frisch gebranntem Kalk, hatte die Säure bei allen Präparaten den Schmelzp. 30°—31°. Bei wiederholtem Erwärmen auf dem Wasserbade sank der Schmelzpunkt der Säure auf 28°—29° [1]) oder noch niedriger, (die aus der Mutterlauge mittelst Aether gewonnene Säure krystallisirt schwer oder gar nicht) und es wird jedesmal ein geringer Gewichtsverlust erlitten.

Otto und Beckurts [2]) haben nun gefunden, dass die β-Chlorpropionsäure aus Hydracrylsäure und Chlorwasserstoff gebildet werden kann, während Fittig und Thomsen [3]) für die β-Jodpropionsäure, welche in trocknem Zustand ziemlich beständig ist, finden, dass sie mit Wasser gekocht, völlig in 90,5 % Hydracrylsäure und 9,5 % Acrylsäure und Jodwasserstoff gespaltet wird.

Vergleicht man hiermit die oben genannten Verhältnisse bei der von mir dargestellten β-Chlorpropionsäure und diesen Umstand, dass dieselbe beim Stehen (auch über CaO) je nachdem ein Oel ausschwitzt, dann ist es wahrscheinlich, dass die β-Chlorpropionsäure nicht in Acrylsäure und Chlorwasserstoff

$$\begin{matrix} CH_2 & Cl \\ | & \\ CH & H \\ | & \\ COOH & \end{matrix},$$

welche beide flüchtig sind, sondern mit Wasser in Hydracrylsäure und Chlorwasserstoff gespaltet wird.

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H.OH = HCl + \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

Während Chlorwasserstoff verflüchtigt wird, bleibt die Hydracrylsäure, welche ölig ist, zurück und schwitzt aus. Dadurch kann man zugleich die kleinen, aber immer stattfindenden Gewichtsverluste beim Eindampfen erklären.

Ich habe bei zwei Präparaten die Menge des Chlorwasserstoffs bestimmt, den man durch Behandlung der β-Chlor-

[1]) Der Schmelzpunkt der Säure wird höchst verschieden angegeben (vgl. Beilstein's Handbuch). Moureu giebt 41° an.

[2]) Ber. 18, 226.

[3]) Ann. Chem. 200, 81.

propionsäure mit etwas weingeistigem Kali nach Volhard bekommt. Im ersten Falle finde ich 26,37 % HCl, im anderen 26,25 % HCl, während die $\beta$-Chlorpropionsäure 33,64 % HCl abgeben sollte.

Diese Ergebnisse stützen wohl, aber beweisen natürlich nicht die Richtigkeit meiner Auffassung von der Spaltung der $\beta$-Chlorpropionsäure.

Die folgende Spaltung der Säure mit titrirtem Kali und nachfolgendem Abdestilliren der Acrylsäure nach Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure (titrirt) verläuft leicht, aber vielleicht nach verschiedenen Gleichungen:

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} CH_2 . \boxed{Cl \quad K} \\ \quad | \qquad\quad + \\ CH . \boxed{H \quad OH} \\ \quad | \\ CO.O\boxed{H + HO.}K \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{l} CH_2 . \boxed{Cl + K.}OH \\ \quad | \\ CH_2 \\ \quad | \\ CO.O\boxed{H + HO.}K \end{array} .$$

Nach I bekommt man Acrylsäure, die übergeht, nach II Hydracrylsäure, die nicht aus der Lösung destillirt.

Bei dieser Darstellungsweise hat man einen Uebelstand in der grossen Flüssigkeitsmasse, die abdestillirt werden muss und wodurch die Acrylsäure in sehr verdünntem Zustande gewonnen wird. — Im Anfange der Destillation geht immer ein wenig Cyanwasserstoff über, der der Oxydation mittelst Salpetersäure entstammt; aber dieses wird nichts sagen, wenn nur die Acrylsäure nachher in ein Salz mittelst irgend eines Carbonates übergeführt wird.

Um die Säure zu identificiren, führe ich sie theils ins Bleisalz, theils ins Natronsalz über in der früher beschriebenen Weise. Das Bleisalz verschiedener Darstellung wird völlig weiss und schön krystallinisch.

Analysen:

I. 0,674 Grm. gaben 0,583 Grm. $PbSO_4$, woraus 59,10 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

II. 0,594 Grm. gaben 0,516 Grm. $PbSO_4$, woraus 59,34 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

III. 0,816 Grm. gaben 0,705 Grm. $PbSO_4$, woraus 59,22 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

Bei einem Präparate wurde das Natronsalz dargestellt, aber ohne Zusatz von Acrylsäure während des Eindampfens; daher reagirte es auch stark alkalisch, war aber rein weiss.

Analyse:

0,7115 Grm. gaben 0,415 Grm. $Na_2CO_3$, woraus 25,31 % Na (Theorie 24,47 % Na).

Dass ich ein bei weitem nicht so gutes Ergebniss wie Moureu durch diese Acrylsäuredarstellung erreichen konnte, zeigen die folgenden Zahlen:

| | Moureu | Wöhlk |
|---|---|---|
| β-Chlorpropionaldehyd aus Acroleïn | 87 % | ca. 89 % |
| β-Chlorpropionsäure aus β-Chlorpropionaldehyd | 90 % | ca. 50 % |
| Acrylsäure aus β-Chlorpropionsäure | 80 % | ca. 54,8 % |
| Acrylsäure, aus dem verwandten Acroleïn berechnet | 62,64 % | ca. 24,4 % |

## III. Acrylsäure aus Glycerinsäure.

Beilstein[1]), der Entdecker der Hydracrylsäure und der β-Jodpropionsäure, hat gezeigt, dass die Hydracrylsäure durch Erhitzen völlig in Wasser und Acrylsäure gespalten wird, und dass das Bleisalz der β-Jodpropionsäure durch Erhitzen in Jodblei und Acrylsäure zerfällt:

$$[CH_2J.CH_2.COO]_2Pb = 2CH_2 : CH.COOH + Pb.J_2.$$

Wislicenus[2]) hat diese Methode dadurch modificirt, dass er die β-Jodpropionsäure mit der berechneten Menge Bleioxyd zusammenreibt und dieses Gemisch erhitzt, wodurch er „eine sehr gute Ausbeute etwas Wasser enthaltender, sonst reiner Acrylsäure" bekommt.

### Darstellung der β-Jodpropionsäure.

Hierzu benutze ich die Methode, welche ausführlich in Levy's „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, II. Aufl." beschrieben ist.

Hier ist jedoch zu bemerken, dass bei der Darstellung der rohen Glycerinsäure Vorsicht nöthig ist, da die Reaction

[1]) Ann. Chem. 122, 372.

[2]) Das. 166, 2.

zwischen der rauchenden Salpetersäure und dem verdünnten Glycerin nach einiger Zeit äusserst heftig ist. Darum soll man den gläsernen Cylinder, in welchem die Oxydation vor sich geht, abgekühlt halten.

Nach Eindampfen der rohen Glycerinsäure bis zum specifischen Gewichte 1,26 und Stehenlassen wird eine grosse Menge der zugleich gebildeten Oxalsäure ausgeschieden. Nun kann man die obenstehende Glycerinsäure decantiren, oder — ohne Verdünnung mit Wasser — absaugen.

Ich habe einmal die rohe Glycerinsäure in das Bleisalz[1]) übergeführt und dieses aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Bei der mühsamen Zerlegung der warmen Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff wurden so aus 450 Grm. des Bleisalzes ungefähr 150 Grm. reiner Glycerinsäure vom specifischen Gewichte 1,26 dargestellt. Diese giebt mit Jodphosphor sogleich eine ziemlich gute Ausbeute einer schönen $\beta$-Jodpropionsäure. Aber die Darstellung der reinen Glycerinsäure in grösseren Mengen ist so beschwerlich, dass diese Methode sich nicht lohnt.

Die nach V. Meyer[2]) aus roher Glycerinsäure dargestellte $\beta$-Jodpropionsäure ist immer selbst nach mehrstündiger Erhitzung auf dem Wasserbade von Jod gebräunt. Darum setze ich während der Erhitzung auf dem Wasserbade nach 1—2 Stunden ein wenig gelben Phosphor (ca. 0,2 Grm.) hinzu. Hierdurch wird so gut wie alles freie Jod entfernt. Wenn man nun die $\beta$-Jodpropionsäure aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bekommt man eine in prachtvollen, dünnen, glänzenden Blättern krystallisirende Säure; gleichzeitig geht allerdings auch der grösste Theil der Säure verloren, indem sie völlig mit Wasser in Jodwasserstoff, Hydracrylsäure und Acrylsäure gespalten wird.[3]) Darum ziehe ich vor, die bei sämmtlichen und zu gleicher Zeit vorgenommenen Präparationen dargestellte rohe $\beta$-Jodpropionsäure in geschmolzenem Zustande in einen Warmwassertrichter zu giessen, unter Umrühren ein wenig warmes Wasser zuzusetzen, um zugleich entstandene phosphorige und

---

[1]) Mulder, Ber. 1876, 1902.
[2]) Vgl. Levy's „Anleitung . . ."
[3]) Fittig und Thomsen, Ann. Chem. 200, 81.

Phosphorsäure zu lösen, wobei gleichzeitig ein wenig amorpher Phosphor im Halse des Trichters sich ausscheidet. Nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze zu einer etwas gelblich braunen Krystallmasse. Nach Entfernen des amorphen Phosphors wird die Krystallmasse mit Eiswasser angerührt, wonach die Krystalle durch Filtriren gewonnen werden.

Die hierdurch dargestellte Säure ist wohl von wenig Jod gefärbt, aber doch hinlänglich rein zur Darstellung der Acrylsäure. Der Schmelzpunkt dieser rohen Säure ist 81°—82°, der reinen 83°.

So bekommt man 25—30 Grm. roher β-Jodpropionsäure aus 50 Grm. Jod.

### Acrylsäure aus β-Jodpropionsäure.

Nach Wislicenus erhitzte ich in einer passenden Retorte 50 Grm. (roher) β-Jodpropionsäure, die mit 28 Grm. reinen Bleioxyd zusammengerieben war, ohne dieses Gemisch mit Bleioxyd zu decken, wobei die Ausbeute viel kleiner wird. Die Umsetzung geht leicht von statten, und es wird gelbes Jodblei ausgeschieden. Aber ein Theil des Bleisalzes der β-Jodpropionsäure backt zusammen, wodurch das Gemisch während des Erhitzens zum Theil verkohlt wird. Es wurden 16,2 Kubikcm. Acrylsäure gewonnen, die einen etwas empyreumatischen Nebengeruch besitzt. Sie enthält keine Spur von Jodwasserstoff. Mit Wasser verdünnt, entsteht eine etwas opalisirende Flüssigkeit und der empyreumatische Geruch tritt deutlicher hervor. Es zeigt sich beim Titriren, dass die 16,2 Kubikcm. 15,31 Grm. Acrylsäure enthalten (85 % der Theorie). Wird nun die Acrylsäure mittelst irgend eines Carbonates in ein Salz übergeführt, so bekommt man ein völlig reines und geruchloses Acrylat. In dieser Weise stellte ich das Bleisalz in ungemein prachtvollen Krystallen dar.

**Analyse.**

0,686 Grm. gaben 0,592 Grm. $PbSO_4$, woraus 58,96 % Pb (Theorie 59,24 %).

Da nun die β-Jodpropionsäure ausserordentlich leicht von Wasser oder Alkalien gespalten wird, so ist auch anzunehmen, dass das Kali- oder Natronsalz der β-Jodpropionsäure ebenso leicht und vollständig wie das Bleisalz in Acrylsäure und Jodid

gespalten wird. — Ein Versuch im Kleinen bestätigt diese Annahme. Darum modificire ich Wislicenus' Methode dahin, dass ich kohlensaures Natron statt Bleioxyd verwende. Hierdurch hat man den Vortheil, dass das Jod leicht wiedergewonnen werden kann. Denn NaJ ist leicht löslich, während $PbJ_2$ beinahe nicht aus der Retorte herauszubringen ist.

Das kohlensaure Natron wird in der Retorte mit der pulverisirten $\beta$-Jodpropionsäure gemischt, ein wenig Wasser zugesetzt und im Anfang schwach erhitzt (Kohlensäureentwicklung), später stärker. Wenn die Temperatur der Dämpfe 142° ist, wird die Destillation unterbrochen. Enthält die überdestillirte Säure eine Spur von Jod, so wird nach Zusatz einiger Tropfen 8procent. Natronlösung umdestillirt. Hierbei erhalte ich 70%—80% der berechneten Acrylsäuremenge. Sie wird ins Bleisalz übergeführt.

Analyse.

0,824 Grm. gaben 0,712 Grm. $PbSO_4$, woraus 59,03 % Pb.

In dieser Weise wird also die Acrylsäure einigermaassen leicht dargestellt, wenn auch nicht in grossen Mengen auf einmal. Sie ist ja auch von hoher Concentration, aber nicht wasserfrei, weil theils bei dem Processe Wasser gebildet, theils ein wenig Wasser zugesetzt wird.

### Acrylsäure durch Zerlegung des Bleisalzes mit trocknem Schwefelwasserstoff.

Tollens und Caspary[1]) geben an, dass das Bleisalz, mit gleichen Theilen Sand gemischt und im Oelbad bis 170° erhitzt, durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff ihnen eine Acrylsäure geliefert hat, von der durch fractionirte Destillation verschiedene Destillate aufgenommen wurden. In dem bei 140° bis 145° Ueberdestillirten werden in einer Kältemischung quadratische Krystalle, welche bei ÷ 10° schmelzen, ausgeschieden. Ich habe diese Methode versucht und das Bleisalz mit ausgeglühtem Sande in ein grosses, schräg gestelltes U-Rohr gebracht, wodurch dem Schwefelwasserstoffe eine grosse Wirkungsfläche dargeboten wird. Das U-Rohr war in einem grossen

[1]) Ann. Chem. 167, 252.

Oelbade angebracht, das bis 175°—190° erhitzt wurde. Der Schwefelwasserstoff passirte zwei Röhren mit $CaCl_2$ und danach ein U-Rohr, welches in demselben Oelbade sich befand. So war es mir nicht möglich, aus 20 Grm. Bleisalz mehr als einige Tropfen Acrylsäure zu gewinnen, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dass das Salz stark zusammenbackt und sich der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht.

Deswegen bringe ich das Bleisalz (und Sand) in ein langes Verbrennungsrohr, so dass dieses nur zur Hälfte gefüllt wird. Dieses Rohr wird direct mit einem Bunsenbrenner, der längs dem Rohre bewegt wird, erhitzt. Gleichzeitig hiermit wird der im Oelbade erhitzte, trockne Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Acrylsäure wird in einem kleinen, gekühlten Fractionskolben gesammelt. — Nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden unterbricht man und erhitzt die Acrylsäure ganz schwach, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Danach füllt man etwas pulverisirtes Bleisalz in den Fractionskolben und die Säure wird abdestillirt. Bis 138°—139° gehen ein paar Kubikcm. über, von 139°—144° geht der Rest über. Im Ganzen werden 14 Grm. Säure aus ca. 50 Grm. Bleisalz gewonnen.

Ein Theil der überdestillirten Säure erstarrt in Kältemischung zu verfilzten Krystallen, die gegen 6° schmelzen.[1]) Vielleicht ist in der Säure eine Spur Wasser enthalten, aus wenig basischem Bleisalze herrührend.

Dass es Acrylsäure ist, ergiebt sich leicht daraus, dass sie Brom mit bedeutender Wärmeentwicklung aufnimmt. Darum setze ich so viel Bromwasser zu, als aufgenommen werden kann, ohne dass die Flüssigkeit merkbar gelb gefärbt wird, dampfe auf dem Wasserbade ein, kühle ab und erhalte wohl ausgebildete Krystalle von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure in ihrer charakteristischen rhombischen Form.

---

Ferner habe ich Acrylsäure darzustellen versucht durch Oxydiren einer Acroleïnlösung mit Ammonpersulfat in Gegen-

---

[1]) Linnemann, Ann. Chem. 171, 294, giebt an, dass eine Säure, Siedep. 141° (Darstellung nicht erwähnt), in prachtvollen Krystallen gegen + 7° erstarrt.

wart normaler kohlensaurer Magnesia; aber alles Acroleïn wurde polymerisirt.

Beim Oxydiren des Acroleïns mit Wasserstoffsuperoxyd wurde ein grosser Theil des Acroleïns polymerisirt. Das saure Destillat hiervon wurde ins Bleisalz übergeführt und gab lange Prismen von ameisensaurem Bleioxyd.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array} \quad \begin{array}{l} O_2 \\ \\ + O_2 \\ O \end{array} = \begin{array}{l} \overline{H.COOH} \\ \\ COOH \\ | \\ COOH \end{array} .$$

Die Oxydation entspricht der von Kekulé[1]) bei dem Crotonaldehyd beobachteten.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ O_2 \\ + O_2 \\ O \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \\ \overline{\quad\quad} \\ COOH \\ | \\ COOH \end{array} .$$

Ebenfalls habe ich versucht, Acroleïn mit molekularem Sauerstoff zu oxydiren, indem ich die Dämpfe von 30 Grm. Acroleïn durch ein langes, mit Kupferspiralen ausgefülltes Rohr leitete, wo sie zuerst mit 16, danach mit 20 Liter Sauerstoff vermischt wurden.

Der Versuch war erfolglos, ungeachtet dass das Acroleïn so gut wie gar nicht polymerisirt wurde.

Kopenhagen, Laboratorium der pharmaceutischen Lehranstalt, November 1899.

---

[1]) Ann. Chem. 162, 315.

# Ueber die Darstellung der Acrylsäure aus Allylalkohol;

von

**Einar Biilmann.**

Bekanntlich ist es nicht gelungen, Allylalkohol direct zu Acrylsäure zu oxydiren; während Cahours und Hofmann[1]) glaubten, diesen Process durchgeführt zu haben, sind spätere Forscher [Rinne und Tollens[2]), Claus[3])] zum entgegengesetzten Resultat gekommen, und ein Versuch, den ich angestellt habe, um Allylalkohol mit Quecksilberoxyd und Barythydrat zu oxydiren, in Analogie mit Börnstein's[4]) Oxydation von Glycerin zu Glycerinsäure, gab von Säuren mit löslichen Baryumsalzen nur Ameisensäure, welche nachgewiesen wurde sowohl durch qualitative Reactionen, als durch eine Baryumbestimmung im Baryumsalze:

0,3460 Grm. gaben 0,3516 Grm. $BaSO_4$.
0,2984 Grm. gaben 0,3046 Grm. $BaSO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet für $(HCOO)_2Ba$: |
|---|---|---|
| Ba | 59,58 | — |
| | 60,07 | 60,42 %. |

Dagegen haben Münder und Tollens den Weg von Allylalkohol durch Dibrompropylalkohol und Dibrompropionsäure nach Acrylsäure gezeigt. Die Darstellung zerfällt dann in drei Abschnitte, welche im Einzelnen besprochen werden sollen.

## $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol.

Markownikoff[5]) hat zuerst den $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol hergestellt durch Einwirkung von Brom auf wässrigen Allylalkohol. Einige Jahre später hat Tollens zuerst für sich[6]),

[1]) Ann. Chem. **102**, 291.
[2]) Ann. Chem. **159**, 110.
[3]) Ann. Chem. Suppl. II, 117.
[4]) Chem. Centralbl. 1886, 186, nach Z. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. 23, 45.
[5]) Jahresber. 1864, 490, nach Z. Chem. 1864, 68.
[6]) Ann. Chem. **156**, 166.

später in Verein mit Münder[1]) die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol untersucht, nachdem er mit so grosser Sorgfalt die jetzt benutzte Methode zur Darstellung von Allylalkohol[2]) ausgearbeitet und diesen dadurch zu einem leicht zugänglichen Präparat gemacht hatte.

Münder und Tollens gewannen den Dibrompropylalkohol auf eine langsame unbequeme Weise und bekamen aus 180 Grm. Allylalkohol nur 190 Grm. Dibrompropylalkohol. Wenn man aber nicht die vorgeschriebene Destillation mit Wasserdämpfen vornimmt, sondern sogleich im Vacuum destillirt, wird die Ausbeute bedeutend gesteigert. Ich bekam mit dieser bequemen Aenderung 135 Grm. Dibrompropylalkohol aus 61 Grm. Allylalkohol und 50 Ccm. Brom.

Viel schneller und bequemer gelangt man zum Dibrompropylalkohol, wenn man die Bromirung auf folgende Weise ausführt. Man lässt Bromdämpfe auf den Allylalkohol einwirken, indem man das Brom in eine bis 40° erwärmte und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossene Flasche bringt und es hieraus mittelst eines Luftstromes verdampft, worauf die bromhaltige Luft bis zum Boden eines Fractionskolbens geleitet wird, in dem der Allylalkohol mittelst Eiswasser gut gekühlt ist. Wenn im Rohre des Fractionskolbens röthlich gelbe Tropfen auftreten, wird die Durchleitung von Brom-Luft eingestellt und das Reactionsprodukt mit flüssigem Brom versetzt, bis es eine deutliche rothe Farbe hat, welche man durch Zusatz von einigen Tropfen Allylalkohol zum Verschwinden bringt. Die ganze Flüssigkeit wird nun sogleich im Vacuum bei 18—25 Mm. destillirt unter Anwendung einer Capillare, indem man die Temperatur des Bades bei 165°—180° hält, um eine rasche Destillation zu erreichen. Die Hauptfraction geht bei 110°—125° über; durch Rectification in demselben Vacuum bei 117°—120° wird das Destillat gereinigt. Aus 58 Grm. Allylalkohol wurden so 139 Grm. Dibrompropylalkohol bei ungefähr 119° gewonnen. Werden grössere Mengen Allylalkohol auf einmal behandelt, so wird die Ausbeute gesteigert bis 70% von der theoretischen. Die Methode ist also sehr bequem.

---

[1]) Ann. Chem. 167, 224.

[2]) Ann. Chem. 156, 134; 167, 222 Anm.

Werden zum Beispiel 174 Grm. Allylalkohol auf einmal behandelt, so dauern sämmtliche Operationen nur 8 Stunden.

Die Litteratur enthält Angaben über zwei andere Methoden zur Darstellung von Dibrompropylalkohol; ich habe jedoch keine Veranlassung gefunden, um sie zu prüfen. Bei der einen, von Michael und Norton[1]) angeführten, werden bei der Verarbeitung von nur 90 Grm. Allylalkohol nicht weniger als 800 Ccm. Schwefelkohlenstoff verwandt, bei der anderen, welche von J. Mauthner und W. Suida[2]) stammt, ist mir die Angabe einer fast theoretischen Ausbeute unverständlich, weil sie Allylalkohol und Brom in Eisessig gelöst vermischen und aus dem Reactionsprodukt den Dibrompropylalkohol durch Wasser ausscheiden. Dieses lässt sich indessen nur höchst unvollständig thun.[3])

Wie schon angeführt ist, liess Markownikoff das Brom auf wässrigen Allylalkohol einwirken. Derselbe Process wird später von Isidor Fink[4]) besprochen, und dieser Forscher giebt an, dass unter besonderen Verhältnissen nicht nur Dibrompropylalkohol, sondern auch Monobrompropylenglycol gebildet wird, und zwar so, dass bis 45 % des Bromes dabei zu Bromwasserstoff werden. Die beiden Processe, welche dann stattfinden, sind:

---

[1]) Amer. chem. Journ. 1881, **2**, 18.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. zu Wien, 2. Abth. **83**, 273.

[3]) Die Methode von Michael und Norton, die 90 % Ausbeute verspricht, habe ich benutzt und dabei 71 % Ausbeute erreicht, nämlich 240 Grm. $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol aus 90 Grm. Allylalkohol. Die Brommenge des Dibrompropylalkohols bestimme ich, indem ich dessen Löslichkeit in 50 procent. Weingeist benutze. Durch Reduktion mit einem ca. 2,5 procent. Na-Amalgam scheidet sich hierbei nach einigen Tagen alles Brom aus. Dieses wird durch Titrirung nach Volhard bestimmt. Für Dibrompropylalkohol, nach Tollens und nach Michael und Norton dargestellt, finde ich steigende Brommenge bei steigendem specifischem Gewicht. Der wasserhelle, getrocknete und reine Dibrompropylalkohol nach Michael und Norton hat das spec. Gew. $D_{20} = 2{,}11$. Das von Weger (Ann. Chem. **221**, 83) angegebene spec. Gew. $D_0 = 2{,}1682$ eines nach Tollens' Methode dargestellten und nicht im Vacuum umdestillirten Dibrompropylalkohols rührt offenbar von einem unreinen Produkt her. A. W.

[4]) Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. zu Wien, 2. Abth. **96**, 732.

I. $CH_2:CH.CH_2OH + Br_2 = CH_2Br.CHBr.CH_2OH.$
II. $CH_2:CH.CH_2OH + Br_2 + H_2O = CH_2Br.CHOH.CH_2OH + HBr.$

Ich habe die Einwirkung von Brom auf wässrigen Allylalkohol unter verschiedenen Verhältnissen untersucht und will darüber Folgendes mittheilen, indem ich zuerst daran erinnere, dass der Dibrompropylalkohol in Wasser schwer löslich ist, das Monobrompropylenglycol sich dagegen damit in allen Verhältnissen vermischt.

1. 24 Grm. Allylalkohol, in 100 Ccm. Wasser gelöst, wurden unter Kühlung in Eiswasser mit Brom-Luft bromirt und nahmen so die theoretische Menge Brom, 66 Grm., auf. Es wurden indessen nur 42 Grm. Dibrompropylalkohol ausgeschieden, während Process II ungefähr die doppelte Menge, 90 Grm., erfordert; durch Titriren des freien Bromwasserstoffes, welcher durch Process II gebildet worden war, fand ich, dass ungefähr 45 % des Bromes als unterbromige Säure und Bromwasserstoff reagirt hatten. Auch bei warmen Lösungen findet dieselbe Reaction in ungefähr demselben Grade statt. 5,8 Grm. Methylalkohol gaben so 12,2 Grm. Dibrompropylalkohol.

2. 5,8 Grm. Allylalkohol wurden mit Bromnatron (aus Brom und Natronlauge unter Kühlung mit Eis frisch dargestellt) vermischt und dann mit Schwefelsäure so lange versetzt, bis die Flüssigkeit eine deutliche rothe Farbe annahm, worauf sie mit Natron übersättigt wurde. Bei mehreren Versuchen wurden 8—10 Grm. Dibrompropylalkohol ausgeschieden, und die Reaction nach Process II ist also hier nur in geringem Grad gesteigert, trotzdem hier eine sehr reichliche Bildung von Monobrompropylenglycol zu erwarten war.

3. Werden dagegen Allylalkohol und Schwefelsäure vermischt, und die Mischung unter Kühlung in Eiswasser mit Bromnatron versetzt, so wird gar kein Dibrompropylalkohol ausgeschieden. Selbstverständlich habe ich direct nachgewiesen, dass nicht die blosse Anwesenheit von Schwefelsäure die Bildung von Dibrompropylalkohol verhindern kann; sie scheint sogar einer äusserlichen Bildung von Wasserstoffionen, alias Process II, entgegenzuwirken.

Es sei noch bemerkt, dass die gefundenen Mengen Dibrompropylalkohol nicht die absoluten sind, indem theils der Dibrompropylalkohol in Wasser nicht unlöslich ist, und theils

der ausgeschiedene Dibrompropylalkohol feucht gewogen ist. Sie geben jedoch wohl mit Annäherung ein relatives Maass.

Ich habe diese Verhältnisse so umständlich mitgetheilt, weil sie durch Jakowkin's[1]) schöne Publikation im Septemberhefte der Zeitschr. für physik. Chemie von Interesse werden. Sie zeigen eine deutliche Hydrolyse von Brom in wässriger Lösung, und zwar das Analogon der in Jakowkin's Abhandlung als unerreichbar betrachteten Anlagerung von durch Hydrolyse gebildeter unterchloriger Säure an organische Verbindungen. Jedoch lässt sich der Grad der Hydrolyse nicht bestimmen durch Titrirung des gebildeten, nach beendigter Einwirkung von Allylalkohol zurückbleibenden Bromwasserstoffs, indem auch das gelöste Monobrompropylenglycol an die Natronlösung, womit titrirt wird, Bromwasserstoff abgiebt, und diese Nebenwirkung wird mit der Verdünnung gesteigert. Von den Versuchen, die ich angestellt habe, will ich daher nur einige anführen, um auch zu zeigen, dass ein Zusatz von Bromkalium, also von Bromionen, die Bromwasserstoffbildung so deutlich herabdrückt, dass man daraus ersehen kann, dass hier wirklich ein Fall von Hydrolyse vorliegt.

Ich theile hier zwei Versuchsreihen mit. Bei der ersten wurde eine genau abgewogene Menge Allylalkohol in 20 Ccm. Wasser gelöst und bis zur Rothfärbung mit Brom in Bromkalium versetzt, dann mit Natriumthiosulfat entfärbt und mit Natron auf freien Bromwasserstoff titrirt. $\alpha$ giebt die Procentmenge des Allylalkohols an, welche nach der Bromwasserstoffbestimmung zu Monobrompropylenglycol geworden ist:

| Grm. Allylalkohol | $\alpha$ |
|---|---|
| 0,4125 | 90,0 |
| 1,0110 | 75,5 |
| 1,3820 | 75,6 |
| 1,8530 | 75,6 |
| 3,7780 | 75,5. |

In der zweiten Versuchsreihe wurden 50 Ccm. Bromwasser, 0,1426 Grm. Brom enthaltend, mit verschiedenen Mengen von Wasser und Bromkalium versetzt, durch Allylalkohol im Ueberschuss entfärbt (es wurden jedesmal 4 Ccm. Allylalkohol zugesetzt) und dann mit Natron titrirt. $\beta$ giebt

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 29, 613.

die zu Bromwasserstoff umgebildeten Procentmengen des Bromes an, welche so gefunden wurden:

| | Bromwasser | Wasser | Bromkalium | $\beta$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 50 Ccm. | 0 Ccm. | 0 Grm. | 44,9 |
| 2. | 50 „ | 50 „ | 0 „ | 46,2 |
| 3. | 50 „ | 150 „ | 0 „ | 48,3 |
| 4. | 50 „ | 300 „ | 0 „ | 50,8 |
| 5. | 50 „ | 0 „ | 5 „ | 36,6 |
| 6. | 50 „ | 0 „ | 10 „ | 30,8. |

Das $\beta$ mit zwei multiplicirt, sollte die Procentmengen des Bromes, die nach Process II reagirt hatten, angeben. Dass diese Zahlen sich jedoch nicht zur Bestimmung des Hydrolysegrades verwenden lassen, wird aus einem Versuche ersichtlich, bei dem ich zu Bromwasser zuerst Allylalkohol und dann 300 Ccm. Wasser zusetzte. Bei der Titrirung kam ich dann zu Zahlen, die dem Werthe von $\beta$ in Versuch 4 sehr nahe liegen. Indessen weisen die Versuche 5 und 6 ja deutlich auf eine Hydrolyse hin. Ob man die Reaction, wenn die genannte Fehlerquelle sich eliminiren liesse, zur Ermittelung des Hydrolysegrades anwenden könnte, wird jedoch auch deshalb zweifelhaft, weil sich die Concentration während der Reaction zwischen Brom und Allylalkohol ändert, wenn auch diese momentan ist.

### $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure.

Die Oxydation von Dibrompropylalkohol zu Dibrompropionsäure wurde von Tollens mit Münder[1]) und Caspary[2]) ausgeführt. Den Mittheilungen fehlt es indessen an genügenden Details, und beim Arbeiten nach Tollens habe ich eine unbefriedigende Ausbeute bekommen, 20—25 Grm. Dibrompropionsäure aus 50 Grm. Dibrompropylalkohol. Ich will daher eingehend die Umstände besprechen, unter welchen man eine gute Ausbeute bekommen kann.

Der Dibrompropylalkohol wird in eine conische Kochflasche mit der von Tollens angegebenen Menge Salpetersäure (70 Grm. concentrirter und 30 Grm. rauchender Säure auf 50 Grm. Dibrompropylalkohol) versetzt; er löst sich sogleich darin auf, aber nach 15 Minuten langem Stehen auf einem

[1]) Ann. Chem. 167, 225.
[2]) Ann. Chem. 167, 240.

Wasserbade bei 30°—40° wird ein schweres Oel ausgeschieden. Bald zeigt sich eine plötzliche Gasentwicklung, und man muss dann die Flasche aus dem Bade nehmen, damit die Reaction nicht zu heftig werde. Wird mit kleineren Mengen gearbeitet, so genügt es, die Flasche auf eine Asbestplatte zu stellen, bei grösseren Mengen (ca. 150 Grm. Dibrompropylalkohol) muss man dagegen in Eiswasser kühlen. Die Hauptreaction ist in 15—25 Minuten beendigt, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade tritt jetzt eine langsame Nachwirkung ein, welche in 12—16 Stunden beendigt ist. Das Produkt, eine röthlich gelbe Flüssigkeit, wird dann in eine Schale gegossen und in Eiswasser gekühlt, wodurch sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden auf einem Planfilter filtrirt, mit eiskalter Salpetersäure gewaschen (das Filter verträgt die Säure sehr gut), und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit. Beim Erkalten gesteht dann die Masse zu einem Krystallkuchen von Dibrompropionsäure. Sie ist nicht ganz rein, enthält eine Spur von Oxalsäure und eines in Alkalien nicht löslichen Stoffes, gebraucht jedoch beim Titriren die theoretische Menge Natron. Der Schmelzpunkt variirt von 45°—60°. Die Ausbeute ist 135 Grm. aus 150 Grm. Dibrompropylalkohol oder 85,5 % von der theoretischen Ausbeute.

Die reine Säure wird leicht nach Tollens durch Umschmelzen mit 1—2 % Wasser erhalten: Schmelzpunkt 64° bis 65°; die Reinigung ist indessen mit grossem Verluste verbunden.

Man kann auch den unreinen Dibrompropylalkohol, wie man ihn durch Bromiren auf die schon beschriebene Weise bekommt, sogleich mit Salpetersäure oxydiren. Die Reaction wird indessen leicht so heftig, dass nur Oxalsäure beim Erkalten ausgeschieden wird, wenn man nicht die Salpetersäure in Antheilen zusetzt. Mit grösster Vorsicht ausgeführt, ist diese Methode sehr ergiebig; man bekommt bis 65 % des verwandten Allylalkohols als unreine Dibrompropionsäure, die für die Darstellung von Acrylsäure hinlänglich rein ist.

Ueber die Anwendung von anderen Oxydationsmitteln als Salpetersäure kann ich nur mittheilen, dass ich mit Chromsäuremischung ein nicht krystallisirbares Oel bekam, wie es

schon Tollens angiebt, während Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure eine geringe Menge leicht zu reinigender Dibrompropionsäure gab.

### Acrylsäure aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure.

Die beiden Bromatome der Dibrompropionsäure werden durch manche Reagentien abgespalten, zum Beispiel durch Jodkalium, wie es von Zotta[1]) nachgewiesen ist, indem Acrylsäure gebildet wird:

$$CH_2Br.CHBr.COOH + 2KJ = CH_2:CH.COOH + 2KBr + J_2.$$

Die Anwendung dieser Reaction bei der Darstellung von Acrylsäure setzt indessen eine Aufarbeitung des Jods voraus, und selbst wenn man nur geringe Mengen von Jodkalium verwendet und das gebildete Jod mit Reduktionsmitteln fortwährend zu wiederum reagirendem Jodwasserstoff hydrirte, ist die Reaction nicht als praktisch zu erachten.

Dagegen führen Caspary und Tollens[2]) die Bromabspaltung durch Zink und Schwefelsäure aus, und Michael und Schulthess[3]) geben an, dass die Wirkung nicht von einer Hydrirung herrührt, weil Dibrompropionsäureäthylester, in Alkohol oder nicht absolutem Aether gelöst, mit Zink Acrylsäureäthylester und Bromzink bildet. Meine Versuche haben gezeigt, dass bei der Darstellung der freien Acrylsäure die Anwesenheit von Schwefelsäure unnöthig ist. Magnesium, Aluminiumpulver, Stannochlorid u. a. bewirken dieselbe Abspaltung, das Zink scheint mir indessen am besten und bequemsten zu reagiren und ist zumal das billigste der genannten Reagentien. Die Darstellungsweise ist dann die folgende:

50 Grm. Dibrompropionsäure und 100 Grm. Wasser werden in eine Kochflasche mit Rückflusskühler gebracht, und es werden nach und nach 20—25 Grm. Zinkstreifen zugesetzt; die Flüssigkeit erhitzt sich stark und es findet anfangs eine heftige Wasserstoffentwicklung statt. Wenn die Hauptreaction beendigt ist, wird die Mischung 4—6 Stunden lang zum Sieden

[1]) Ann. Chem. 192, 102.
[2]) Ann. Chem. 167, 241.
[3]) Dies. Journ. [2] 43, 587.

erhitzt, darauf die Flüssigkeit von dem Ueberschuss des Zinks abgegossen, die Acrylsäure mit ziemlich starker Schwefelsäure frei gemacht und mit Wasserdämpfen abgetrieben, nachdem die Lösung bis auf 250 Ccm. verdünnt ist, welches Volumen während der ganzen Destillation beibehalten wird. Das Destillat enthält dann nicht Bromwasserstoff. In den ersten 300 Ccm. des Destillates befindet sich die Hauptmenge der Acrylsäure, und die Ausbeute ist bis 91 % der theoretischen. Ich habe gewöhnlich aus der wässrigen Säure das Calciumsalz dargestellt durch Zusatz von Calciumcarbonat, Sieden, Filtriren und Eindampfen.

Ich habe vergeblich versucht, aus dem Calciumsalze die wasserfreie Säure darzustellen durch Destillation mit Phosphorsäure und Entwässerung des Destillates mit Borsäureanhydrid. Ich gelangte dadurch nur zu einer Säure von 80,8 %. Dagegen kann man, wenn auch nicht mit Vortheil, die wasserfreie Säure auf die Weise darstellen, dass man eine concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure zersetzt, die Acrylsäure mit Chlorcalcium ausscheidet, in Aether aufnimmt, mit Chlorcalcium entwässert und durch Abdestilliren des Aethers und Fractioniren reinigt.

Die aus Dibrompropionsäure gewonnene Acrylsäure ist nicht ganz rein; obgleich das wässrige Destillat Bromwasserstoff nicht enthält, giebt es doch nach dem Kochen mit halogenfreiem Natron eine äusserst schwache Reaction mit Silbernitrat.

Ich habe verschiedene, schon bekannte Salze dargestellt, und sie zeigen die beschriebenen Eigenschaften. Ausserdem habe ich das Cupri- und Manganoacrylat aus den respectiven Carbonaten und Acrylsäure dargestellt. Beide sind leicht löslich; das Cuprisalz, welches in frisch gefälltem Zustande die Zusammensetzung $2(CuC_2H_3CO_2)_2$, $H_2O$ zu haben scheint, verliert beim Trocknen nach und nach Acrylsäure. — Ich habe auch die beiden Quecksilbersalze dargestellt.

Mercuriacrylat habe ich aus gefälltem Quecksilberoxyd und ca. 4 procent. Acrylsäure durch Fällung mit Alkohol dargestellt. Es ist ein weisses Pulver und enthält 69,04 % Hg, während HgO, $Hg(C_2H_2CO_3)_2$ 71,7 % Hg erfordert. Es löst

sich fast nicht in Wasser, dagegen leicht in Acrylsäure und in Mineralsäuren, wie auch in Ammoniak und in Natron, und unterscheidet sich hierdurch von dem Mercuripropionat, welches sich zwar in Ammoniak löst, dagegen nicht in Natron. Ohne Erfolg habe ich gesucht, darauf eine Methode zum Nachweis von Propionsäure in Acrylsäure zu gründen.

Mercuroacrylat wird leicht durch Fällung einer Lösung von Calciumacrylat mit Mercuronitrat gewonnen, ist aber so leicht zersetzlich, dass ich es nicht analysiren konnte.

Die Schwerlöslichkeit des Salzes macht ihre Bildung zu einer sehr feinen Reaction auf Acrylsäure, indem acrylsaures Calcium noch in einer 0,2 procent. Lösung von Mercuronitrat gefällt wird, ja selbst freie Acrylsäure in einer 2 procent. Lösung, während Mercuropropionat weit leichter löslich ist, und freie Propionsäure von Mercuronitrat gar nicht gefällt wird. Das Mercuroacrylat bildet unter dem Mikroskop rhomboidale Tafeln mit farnkrautähnlichen Diagonalen und lässt sich leicht von dem Mercuropropionat unterscheiden, welches in kleinen Nadeln krystallisirt.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, November 1899.

## Nachtrag.

Ich bin mit der Darstellung der wasserfreien Acrylsäure durch Einwirkung von Metallen, besonders Kupferpulver, auf die wasserfreie Dibrompropionsäure beschäftigt und werde bald näher darüber berichten.

März 1900.

# Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.

## 1. Ueber das Verhalten der Geruchsstoffe gegen flüssige Luft;

von

**H. Erdmann.**

Flüssiger Stickstoff mischt sich mit flüssigem Sauerstoff anscheinend in jedem Verhältniss. Wenigstens beobachtet man niemals eine Scheidung in zwei Schichten, wenn man die in frisch dargestelltem Zustande sehr stickstoffreiche[1]) flüssige Luft der allmählichen Verdunstung im Weinhold'schen Vacuumgefäss[2]) überlässt, wobei sie immer blauer und sauerstoffreicher wird. Die Lösungsfähigkeit dieser flüssigen Luft für andere Stoffe scheint aber im Allgemeinen keine sehr grosse zu sein; in viel Aethyläther hineinfiltrirt, sinkt sie unter, ohne sich damit zu mischen, und lässt man umgekehrt einen Tropfen Aether in eine grössere Menge flüssiger Luft fallen, so erhält man ebenfalls keine klare Lösung, sondern der Aethyläther beginnt sofort zu krystallisiren. Die flüssige Luft zeigt also gegen Aether ein indifferentes Verhalten, welches sehr stark gegen die Leichtlöslichkeit des flüssigen oder festen Kohlendioxyds in Aethyläther absticht. Aehnlich ist das Verhalten der flüssigen Luft gegen Alkohol und andere organische Lösungsmittel; diese werden, wenn überhaupt, von der flüssigen Luft nur in sehr geringem Maasse aufgenommen. Dass selbst sehr kleine Mengen von Wasserdampf oder von Kohlendioxyd in der flüssigen Luft nicht gelöst bleiben, sondern sofort in fester Form ausfallen und durch Filtration sehr vollständig abgeschieden werden können, ist hinreichend bekannt und pflegt mit dem Hinweis darauf erklärt zu werden, dass bei sinkender Temperatur die Aufnahmefähigkeit aller Lösungsmittel sehr

[1]) Eine relativ stickstoffreiche flüssige Luft erhält man, indem man bei der Verflüssigung die den Gegenstromapparat verlassende, wesentlich aus Stickstoff bestehende Abluft nach O. Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 760) von dem Compressor wieder ansaugen lässt.

[2]) Wiedemann's Ann. (1898) **56**, 544.

rasch sinke, und dass daher bei einer Temperatur von rund 190° unter Null selbst leichtflüchtige Stoffe keine Neigung mehr besitzen, durch einen Lösungsvorgang den festen Zustand zu verlassen.

Um so bemerkenswerther erschien mir die Beobachtung, dass verschiedene Geruchsstoffe sich in flüssiger Luft merklich auflösen und mit der siedenden Luft, trotz der niederen Temperatur von rund 190° unter Null, in dem Maasse verdampfen, dass der Geruch sich der wieder vergasenden Luft in sehr kräftiger Weise mittheilt. Diese Beobachtung scheint mir von Interesse für die Theorie der Geruchsempfindung. Mein Bruder[1]) hat kürzlich gelegentlich einer Uebersicht über die natürlichen und künstlichen Riechstoffe betont, wie wichtig für die Intensität, mit der ein Riechstoff wahrgenommen werden kann, der Grad seiner Verdunstungsfähigkeit ist. Ich bin nun durch meine Versuche zu der Ansicht gelangt, dass für diese Verdampfungsfähigkeit der Riechstoffe nicht sowohl ihre Dampftension (die bei vielen hochsiedenden Riechstoffen schon bei gewöhnlicher Temperatur offenbar sehr klein ist und bei — 190° wohl gar nicht mehr in Betracht kommt), als vielmehr eine specifische Löslichkeit in der Luft maassgebend ist. Seit den Untersuchungen von Hannay und Hogarth[2]) wissen wir ja, dass das Lösungsvermögen von Flüssigkeiten gegen schwerflüchtige oder nichtflüchtige Körper sich auch bei den Gasen wiederfindet, welche aus jenen Flüssigkeiten oberhalb ihrer kritischen Temperatur entstehen. Nach dieser Anschauung würden sich also die Geruchsstoffe in der gasförmigen Luft in einem ähnlichen Zustande befinden, wie das bei den Versuchen der genannten Forscher den Alkoholdampf rothfärbende Chlorkobalt oder wie das in dem Leuchtgase in so kolossalen Massen gelöste Naphtalin. Wie im letzteren Falle die allgemeine Familienähnlichkeit und *Mischbarkeit* der Kohlenwasserstoffe unter einander die gasförmigen Körper dieser Gruppe befähigt, Mengen des festen Kohlenwasserstoffs luftförmig mit sich zu führen, welche die der Tension des Naphtalins entsprechenden weit übertreffen, so möchte ich aus der

---

[1]) Ernst Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 103.
[2]) Chem. News (1880) 41, 103.

*Löslichkeit* der Geruchsstoffe in flüssiger Luft auch auf eine specifische Lösungskraft der gasförmigen Luft für diese Stoffe schliessen.

Zur Ausführung meiner Versuche liess ich zu je 10 bis 20 Ccm. flüssiger Luft, die sich in einem versilberten Vacuumgefäss befanden, aus einer kleinen Pipette einen Tropfen des zu untersuchenden öligen Riechstoffes fallen, wobei eine Verunreinigung des Gefässrandes mit dem Parfüm sorgfältig vermieden wurde. Sobald lebhaftes Zischen das Einfallen des Tropfens in die flüssige Luft anzeigte, wurde das Dewar'sche Gefäss in ein zweites, von den zur Verwendung kommenden Geruchsstoffen nicht berührtes Zimmer gebracht und hier mit Hülfe eines Gummigebläses die flüssige Luft durch ein gebogenes Glasrohr auf ein Faltenfilter gebracht. Durch dieses in einem Papptrichter liegende Faltenfilter filtrirte nun die flüssige Luft ganz klar in ein durchsichtiges Weinhold'sches Vacuumgefäss, welches nunmehr nach Entfernung des Trichters in einen dritten Raum gebracht und dort von Personen, welche sich an dem Arbeiten mit den Riechstoffen nicht betheiligt hatten, geprüft wurde. Wenn der Zustand der flüssigen Luft in dem erkalteten Vacuumgefäss stationär geworden war, war der Geruch meist schwach, mitunter auch gar nicht wahrnehmbar. Aber beim Umschütteln des Gefässes trat er sofort sehr kräftig hervor. Mit der allmählichen Anreicherung der Luft an Sauerstoff, welche sich durch die immer stärkere Blaufärbung kund giebt, pflegte die Intensität des Geruches noch zuzunehmen; nach der Verdunstung hinterblieb meist kein wahrnehmbarer Rückstand.

Die Versuche werden fortgesetzt. Bis jetzt wurden geprüft: Citral, Rosenöl und Jonon, alle mit positivem Ergebniss. Bei Jonon war die Geruchsempfindung verhältnissmässig am schwächsten, was vielleicht damit zusammenhing, dass dieser Riechstoff (es wurde reines Jonon, nicht die käufliche Alkohollösung verwendet) schon während des Einfallens in das Dewarsche Gefäss zu einem ganz glatten, kugelrunden Tropfen erstarrte, der der umgebenden flüssigen Luft eine relativ kleine Oberfläche darbot und daher nur sehr langsam in Lösung ging. Aber auch hier liess sich im Filtrat das Jonon durch Eintauchen von Filtrirpapierstreifen unzweifelhaft nachweisen. Beim

Herausziehen der Streifen wurde während der Verdunstung der von der Cellulose aufgesaugten flüssigen Luft der Jonongeruch deutlich wahrgenommen; er verschwand dann wieder während der Zeit, wo eine Schneekruste das Papier umschloss, um nach dem Trockenwerden nochmals aufzutreten.

---

## 2. Zur Kenntniss des Brillantechtroths G;

von

**E. Kohner.**

Von den neuerschienenen Azofarbstoffen schien mir das im August 1898 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ausgegebene[1]) Brillantechtroth G eine nähere Untersuchung zu verdienen. Denn wenn der Farbstoff auch mit den bekannten Echtrothmarken eine gewisse Aehnlichkeit aufweist[2]), so ist er doch von allen älteren Produkten ähnlichen Namens sicher verschieden, wie schon die erheblich gelbstichigere Nüance zeigt.

Zur Feststellung der Constitution des Brillantechtroths G wurde zunächst die Spaltung mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung sowie mit Zinnchlorür in salzsaurer Flüssigkeit vorgenommen. In der That liefern diese beiden Methoden zur

---

[1]) H. Erdmann, Fortschritte der Farbenindustrie 1898, Chemische Industrie 1900, 5.

[2]) Beim Vergleich mit einem durch Combination diazotirter Naphthionsäure mit $\beta$-Naphtol gewonnenen Echtroth der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. zeigte das Brillantechtroth G eine ziemlich weit gehende Analogie. Beide Farbstoffe gaben in sehr ähnlicher Weise folgende Reactionen:

1. In concentrirter Schwefelsäure violette Lösung, die sich beim Verdünnen zunächst roth färbt; beim weiteren Verdünnen fallen bräunliche Flocken aus.

2. In kaltem Wasser mässig schwer, leichter in heissem Wasser löslich mit rubinrother Farbe (Brillantechtroth etwas gelbstichiger).

3. Die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure einen braunen Niederschlag.

4. Mit Natronlauge Verfärbung mit einem Stich ins Gelbliche.

Spaltung von Azofarbstoffen bei Innehaltung der geeigneten Arbeitsbedingungen selbst dann sichere Resultate, wenn nur sehr geringe Farbstoffmengen zur Verfügung stehen. Bei analogen Arbeiten wird man sich nach den folgenden Vorschriften richten können.

### Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak.

1 Grm. Farbstoff wurde in 20 Ccm. kochenden Wassers gelöst, 6 Ccm. verdünntes Ammoniak und 6 Grm. Zinkstaub zugefügt. Nach kurzem Kochen war die rothe Farbe der Lösung verschwunden und dieselbe erschien jetzt bräunlich gelb. Nun wurde rasch filtrirt und zwar so, dass das Filtrat in die berechnete Menge verdünnter Salzsäure einlief, die nothwendig war, um die ammoniakalische Lösung schwach zu übersättigen. Es schieden sich sofort weisse Krystallnadeln aus, die sich rasch röthlich färbten. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und bei 100° getrocknet; sie stellte dann ein röthliches Krystallpulver dar, das in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser sich löst, ferner in Alkalien löslich ist und aus dieser Lösung beim Ansäuern krystallinisch ausfällt. Die Ausbeute aus je 1 Grm. Farbstoff betrug 0,35 Grm. Die Elementaranalyse ergab, dass es sich um eine Amidonaphtalinsulfosäure handle.

Darstellung des Silbersalzes. — 0,22 Grm. der Säure wurden zur Darstellung des Calciumsalzes mit 0,11 Grm. Calciumcarbonat gekocht; die vom unzersetzten Calciumcarbonat filtrirte Flüssigkeit wurde noch heiss mit 1 Ccm. Normalsilberlösung versetzt; es schied sich sofort ein bräunlich gelber, flockiger Niederschlag aus, der, abfiltrirt und bei 60° getrocknet, grauröthlich gefärbt war. Ausbeute 0,24 Grm.

0,2334 Grm. Substanz gaben 0,0771 Grm. Ag.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 32,69 | 33,03 % |

Das Silbersalz zeigte die Eigenschaften des von H. Erdmann[1]) beschriebenen 1-5-naphtylaminsulfosauren Silbers. Auch im Uebrigen stimmte meine Säure mit der 1-5-Naphtylaminsulfosäure überein, namentlich in der Löslichkeit und in der bis jetzt nicht beschriebenen charakteristischen Reaction mit Bromwasser. Ein Tropfen Bromwasser, in die Lösung der

[1]) Ann. Chem. (1888) 247, 317.

Säure oder ihrer Salze gebracht, ruft eine intensiv violette Färbung hervor, die sehr rasch durch Rothviolett in Kirschroth übergeht und dann ganz verblasst. Zugleich stellte ich mit Hülfe zahlreicher Sammlungspräparate, welche mir Herr Prof. Erdmann zur Verfügung stellte, fest, dass keine der übrigen in Betracht kommenden Naphtylaminsulfosäuren eine derartige Reaction liefert; diese erscheint daher geeignet, die 1-5-Naphtylaminsulfosäure mit Sicherheit nachzuweisen.

Reactionen der $\alpha$-Naphtylaminsulfosäuren.

| | 1-2- | 1-3- | 1-4- | 1-5- | 1-6- | 1-7- | 1-8- |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ | Moosgrüner Niederschlag | Braunrothe bis braungelbe Färbung | Lehmartige Färbung (Na-Salz) | Geringe Verfärbung | Schön blau, durch Essigs. kein Farbenumschlag | Schön blau, durch Essigs. violettroth | Allmählich violett |
| Bromwasser | — | Blutrothe Färbung | — | Violettroth, rasch in Kirschroth übergehend und dann sich verfärbend | Braunroth | Braunroth | — |
| Sonstige Kennzeichen | Schwerlösliches Ca-Salz [1]) | Schwerlöslichkeit der Alkalisalze | Violette Fluorescenz der Lösung | [2]) | — | — | Schwerlösliches Na-Salz [3]); Sulfonreaction. |

## Reduction des Brillantechtroths G mit Zinnchlorür und Salzsäure.

1,5 Grm. Farbstoff wurden in kleinen Portionen in eine siedend heisse Lösung von 9 Grm. Zinnchlorür in 18 Ccm.

[1]) Ann. Chem. (1893) 275, 229.

[2]) Die in der Litteratur erwähnte grüne Fluorescenz der neutralen Lösungen konnte ich entweder gar nicht oder nur sehr undeutlich beobachten.

[3]) Ann. Chem. (1888) 247, 324. — Das Natriumsalz der entsprechenden

15 procent. Salzsäure eingetragen; es trat sehr rasch Entfärbung und Ausscheidung eines farblosen krystallinischen Niederschlages ein, nach Zufügung weiterer 10 Ccm. concentrirter Salzsäure wurde der Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen. Derselbe war zinnhaltig, was bei dem angewandten Ueberschuss von Zinnchlorür nicht anders zu erwarten war. Der Niederschlag wurde nun in 10 Ccm. Wasser suspendirt, und unter Erwärmen allmählich ca. 1 Grm. Calciumcarbonat zugefügt; nach dem Erkalten wurde die dünnbreiige Masse abgesaugt und das Filtrat, welches saure Spaltungsprodukte in Form von Calciumsalzen enthalten musste, mit $^1/_2$ Ccm. concentrirter Salzsäure versetzt; es schied sich sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, der rasch eine röthliche Farbe annahm. Den Reactionen und der Analyse zufolge, bestand derselbe aus der bereits nach einem anderen Verfahren erhaltenen 1-5-Naphtylaminsulfosäure; seine Menge betrug 0,4 Grm.

Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei das in demselben enthaltene überschüssige Calciumcarbonat unter Aufbrausen sich löste. Die ungelöste Substanz wurde abgesaugt, in wenig kochendem Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt; es schieden sich aus der roth gefärbten Lösung schöne Krystallnadeln aus, die sich rasch violett färbten; Ausbeute 0,3 Grm. Der Körper ist in heissem Wasser ziemlich löslich, aus dieser Lösung wird durch Natriumacetat ein farbloser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe, die rasch in Braun übergeht, in Alkalien mit brauner Farbe. Die Analyse des Körpers ergab, dass es sich um salzsaures Amidonaphtol handle. Um zu ermitteln, mit welchem der zwei hier in Betracht kommenden Amidonaphtole, nämlich dem 4-Amido-1-naphtol oder dem 1-Amido-2-naphtol der Körper identisch sei, habe ich die von Seidel[1]) für das 4-Amido-1-naphtol angegebene charakteristische Reaction angestellt; das letztere giebt, wenn man es in verdünntem Ammoniak löst, mit Luft

Hydrazinsulfosäure $H_2N.NH\text{-}C_{10}H_6\text{-}SO_3Na$ ist noch viel schwerer löslich (das. S. 336).

[1]) Ber. (1892) 25, 423.

schüttelt und sodann mit Salzsäure ansäuert, eine intensiv blaue Färbung und einen flockigen Niederschlag der gleichen Farbe. Diese Reaction gab der von mir erhaltene Körper nicht; mithin muss derselbe 1-Amido-2-naphtol sein, womit auch seine sonstigen Eigenschaften, namentlich die relativ gute Luftbeständigkeit übereinstimmen.

Als ich zum Zwecke der Vergleichung das aus Naphthionsäure und $\beta$-Naphtol dargestellte Echtroth mit Zinnchlorür und Salzsäure auf die beschriebene Weise reducirte, erhielt ich die gleiche Ausbeute an Amidonaphtol wie bei Brillantechtroth G, während die Naphthionsäure, welche schwerer löslich ist als die 1-5-Naphtylaminsulfosäure, in etwas grösserer Menge erhalten wurde.

Schliesslich habe ich aus reiner 1-5-Naphtylaminsulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit $\beta$-Naphtol den Azofarbstoff synthetisch dargestellt. Ich erhielt ihn in bester Ausbeute; seine Reactionen sind mit denen des Brillantechtroths G identisch und die Ausfärbungen auf Wolle zeigen bei beiden Präparaten die gleiche Nüance. Ein Vergleich dieser Ausfärbungen mit denjenigen des aus Naphthionsäure und $\beta$-Naphtol dargestellten Echtroths zeigt, dass die reine 1-5-Naphtylaminsulfosäure eine brillante gelbstichige Nüance, die Naphthionsäure dagegen einen blaustichigen, dem Bordeaux sich nähernden Farbenton liefert. Die schöne Nüance sowie die guten Löslichkeits- und Echtheitseigenschaften des Brillantechtroths G haben offenbar Anlass gegeben, die Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen, welche der technischen Gewinnung reiner 1-5-Naphthylaminsulfosäure in grösserem Maassstabe noch entgegenstanden und die ausgiebige Verwendung dieser interessanten Säure hinderten. Mischungen, welche gewisse Mengen 1-5-Naphtylaminsulfosäure enthielten, sind nach G. Schultz[1]) bereits früher zur Echtrothdarstellung gelegentlich verwendet worden.

---

[1]) Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 3. Auflage, S. 36.

## 3. Zur Analyse des Calciumcarbids;

von

H. Erdmann und M. von Unruh.

Die Werthbestimmung des Calciumcarbids ist bisher meist auf volumetrische Messung des mit Wasser entwickelten Gases begründet worden.[1]) Diesem Verfahren haften aber sehr erhebliche Fehler an. Der grösste Uebelstand besteht darin, dass die häufigsten Verunreinigungen des aus Calciumcarbid entwickelten Acetylens, nämlich das Methan und der Wasserstoff, das Volumen des Gases oft viel zu hoch erscheinen lassen. Die bei der volumetrischen Analysenmethode durch solche Beimengungen verursachten Fehler zeigen sich bereits, wenn wir den so erhaltenen Zahlen die durch Titration der verbleibenden Kalkmilch gefundenen Alkalitätszahlen gegenüberstellen:

Analysen technischer Calciumcarbidproben.

Tabelle A.

| Nr. des Musters | Gehalt an $CaC_2$ aus dem Gasvolumen | Maximalgehalt an $CaC_2$ aus der Alkalität des Calciumhydroxyds | Differenz |
|---|---|---|---|
| I. | 82,2 | 90,6 | + 8,4 |
| II. | 87,8 | 95,0 | + 7,2 |
| III. | 88,2 | 86,7 | — 1,5 |
| IV. | 88,6 | 86,0 | + 2,4 |
| V. | 84,7 | 85,7 | + 1,0 |
| VI. | 83,4 | 94,8 | +11,4 |

Trotzdem die technischen Carbidsorten nie frei von unverändertem Calciumoxyd sind, welches den aus der Alkalität berechneten scheinbaren Carbidgehalt erhöht, haben wir in Muster Nr. III ein Carbid vor uns, dessen aus dem Volumen berechnete scheinbare Acetylenausbeute auf einen noch höheren Gehalt an Calciumcarbid schliessen lässt, als er nach der Alkalität überhaupt möglich erscheint.

[1]) Vgl. z. B. Lunge und Cedercreutz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 654; Fuchs und Schiff, Chemiker-Zeitung 1897, 84, 875.

Nach unseren Erfahrungen können wir daher nur die gewichtsanalytische Bestimmung des Acetylens empfehlen. Berechnet man den Procentgehalt des Calciumcarbids aus der Gewichtsabnahme bei der Zersetzung mit Wasser, so reducirt sich der durch die Bildung von Wasserstoffgas entstehende Fehler auf den 13. Theil und wird daher praktisch ganz bedeutungslos. Auch der durch die Bildung von Methan verursachte Fehler wird um die Hälfte kleiner, und berücksichtigt man ausserdem die bei der Titration mit Salzsäure (spec. Gew. 1,124, Ph. G. III) unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator erhaltenen Werthe, sowie das Gewicht und die Zusammensetzung des bei dieser Titration verbleibenden ungelösten Rückstandes, so gewinnt man bereits ein sehr gutes Bild über die Natur des untersuchten Carbids.

Denn aus dem Ueberschuss der Alkalität gegenüber dem aus dem Gasgewicht berechneten wahren Carbidgehalt erfährt man durch eine einfache Umrechnung den Gehalt an Calciumoxyd. Der Rückstand, welcher schon hinsichtlich seines Aussehens bei verschiedenen Proben sehr ungleich ausfällt, kann in zweifelhaften Fällen weiter untersucht werden. Namentlich ist es von Interesse, ob er grössere Mengen von Thonerde enthält.[1])

Analysen technischer Carbidproben. Tabelle B.

| Nr. des Musters | Gehalt an $CaC_2$ aus der Gewichtsabnahme | Gehalt an CaO | Neutraler Rückstand | Summe der Bestandtheile |
|---|---|---|---|---|
| I. | 77,4 % | 11,6 % | 11,0 % | 100,0 % |
| II. | 75,9 „ | 16,7 „ | 6,8 „ | 99,4 „ |
| III. | 85,4 „ | 1,1 „ | 12,7 „ | 99,2 „ |
| IV. | 71,7 „ | 12,5 „ | 16,7 „ | 100,9 „ |
| V. | 70,2 „ | 13,6 „ | 15,5 „ | 99,3 „ |
| VI. | 80,7 „ | 12,3 „ | 6,4 „ | 99,4 „ |

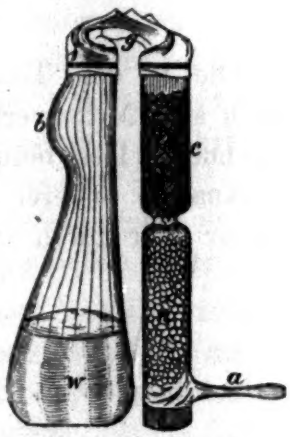
[1]) Das nach der Gleichung

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

entstandene Aluminiumhydroxyd wird bei Verwendung von Phenolphtaleïn nicht mittitrirt, sondern erfüllt nach beendigter maassanalytischer Bestimmung in sehr voluminösen Flocken die entfärbte Flüssigkeit, während Graphit, Sand, Silicium in dichten Massen schnell zu Boden fallen.

Gegenüber den bisher bei Carbidanalysen erzielten meist ziemlich unsicheren Ergebnissen kann man wohl diese Zahlen[1]) als sehr befriedigend bezeichnen, zumal sie mit den allereinfachsten Mitteln erreicht sind und ohne Inanspruchnahme eines wissenschaftlichen Laboratoriums überall an Ort und Stelle vorgenommen werden können, wo nur eine auf 1 Cgrm. genaue Apothekerwaage und eine Bürette zur Hand ist. Bei der Leichtveränderlichkeit der Carbide und den Schwierigkeiten, die sich bei ihrem Versande ergeben, dürfte dieser Umstand besonders vortheilhaft empfunden werden, und wir erlauben uns daher, im Nachfolgenden unser Verfahren genauer zu beschreiben.

Bei der Zersetzung des Carbids durch Wasser darf man nicht, wie dies Bamberger[2]) gethan hat, das Wasser zum Carbid tropfen lassen, weil sonst durch die Bildung von Benzol und von Theer, sowie durch das Entweichen von Schwefelwasserstoff Fehler entstehen. Auch fanden wir es nicht zweckmässig, einen Apparat von $^1/_2$ Kilogrm. Gewicht zu benutzen, bedienen uns vielmehr des nebenstehend abgebildeten, sehr leichten, kleinen Apparats, der bei *w* mit 30 Ccm. Wasser, bei *n* mit Natronkalk und bei *c* mit 6,36 Grm. Calciumcarbid beschickt wird.[3]) Um die Wägung des an der Luft so schnell veränderlichen Analysenmaterials möglichst rasch ausführen zu können, benutzen wir eine einfache Apothekerwaage und erzielen trotz der angewandten geringen Mengen, die ein schnelles Arbeiten gestatten, sehr gut übereinstimmende Resultate.



Apparat zur Analyse von Carbiden.

[1]) Enthält das Carbid Chlorcalcium, wie dies gerade bei hochprocentiger Extrawaare bisweilen vorkommt, so muss dessen Menge besonders bestimmt und den drei genannten Werthen (Reincarbid, Aetzkalk, Rückstand) zugefügt werden, um auf 100 % zu kommen. Titrirt man in solchem Falle mit Salpetersäure statt mit Salzsäure, so kann die Chlorbestimmung direct im Filtrat vorgenommen werden.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898,

[3]) Dieser Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Bender & Hobein in München gebrauchsfertig zum Preise von $2^1/_2$ Mark geliefert.

## Analysen technischer Carbidproben.

### Tabelle C.

| Nr. des Musters | Gefunden $C_2H_2$ in Grammen | | | Verbrauchte Ccm. 25 procent. Salzsäure | | | Rückstand in Grammen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 23,80 | 23,75 | 23,75 | 0,66 | 0,71 | 0,72 |
| II. | 1,95 | 1,97 | 1,96 | 24,85 | 24,95 | 24,95 | 0,43 | 0,43 | 0,44 |
| III. | 2,23 | 2,21 | 2,18 | 22,70 | 22,75 | 23,05 | 0,85 | 0,78 | 0,78 |
| IV. | 1,87 | 1,85 | 1,84 | 22,50 | 22,60 | 22,60 | 1,08 | 1,06 | 1,05 |
| V. | 1,81 | 1,79 | 1,84 | 22,45 | 22,40 | 22,60 | 0,95 | 1,08 | 0,93 |
| VI. | 2,09 | 2,08 | 2,09 | 24,85 | 24,85 | 24,90 | 0,40 | 0,45 | 0,37 |

Die in den Tabellen A und B mitgetheilten Procentzahlen sind Mittelwerthe, aus den drei Serien der Tabelle C berechnet. Der beschriebene Apparat kann natürlich auch zur Analyse anderer Carbide dienen, soweit dieselben durch Wasser oder durch verdünnte Säuren zersetzbar sind.

# Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure“;

von

**Josef Messinger.**

(Aus dem technischen Laboratorium der chemischen Fabrik von Dr. Th. Heidelberg zu Budapest.)

W. Fresenius und L. Grünhut[1]) haben die bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure einer eingehenden Prüfung unterzogen. Weder das Verfahren der Ausschüttelung mit organischen Lösungsmitteln, noch die jodometrische Methode von G. Vortmann und mir[2]) haben zu befriedigenden Resultaten geführt, nur die Titration mit Bromlösung nach Freyer[3]) wird als die einzig verlässliche Methode empfohlen, welche unter den verschiedensten Bedingungen gleich gute Ergebnisse liefert.

Auf Grund von fünf Beleganalysen, welche zwischen 64,71 % und 92,70 % (theoretischer Werth 86,23 %) schwanken, wird die jodometrische Methode als ungeeignet zur Anwendung in der analytischen Praxis hingestellt. Da die Autoren bei der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung auf Phenole das Entstehen von Gemischen verschiedener Jodverbindungen[4]) voraussetzen, bezweifeln sie die Verlässlichkeit der jodometrischen Bestimmung von Phenol, Thymol und $\beta$-Naphtol[5]) — allerdings ohne dieselbe näher geprüft zu haben — und finden es für empfehlenswerth, auch die analogen Methoden zur Bestimmung letztgenannter Phenole ohne sorgfältige Nachprüfung nicht zu benutzen.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. (1899) **38**, 292.
[2]) Ber. **28**, 2753.
[3]) Chemiker-Zeitung **20**, 820.
[4]) Carswell, Chemical News **68**, 87 ff. (1893).
[5]) Ber. **1894**, (II) 1905.

Um sachlich auf die Ausführungen von Fresenius und Grünhut eingehen zu können, habe ich die bereits vor zehn Jahren in Gemeinschaft mit G. Vortmann ausgeführte Arbeit von Neuem aufgenommen, und will nun die Bedingungen mit grösster Ausführlichkeit niederschreiben, unter welchen Salicylsäure, Phenol, Thymol und $\beta$-Naphtol einheitlich, bezw. quantitativ ausfallen.

## Salicylsäure.

Die gewogene Menge Salicylsäure, resp. salicylsaures Natron, wird in der nöthigen Menge Alkali gelöst. Eine Reihe von Versuchen haben erwiesen, dass die quantitative Ausscheidung der Salicylsäure als Dijodsalicylsäurejodid nur dann glatt erfolgt, wenn ein gehöriger Ueberschuss an Alkali vorhanden ist, wobei gleich bemerkt werden kann, dass ein Zuviel an Alkali nur einen Mehrverbrauch an Jod involvirt, weil so lange Jod zugegeben werden muss, bis eine deutliche Färbung ins Dunkelbraune eingetreten ist, unter keinen Umständen aber die Genauigkeit der Analyse beeinflussen kann.

Die alkalische Lösung wird nun auf dem Wasserbade auf 60°—65° erwärmt, und hernach mit so viel $^1/_{10}$-normal-Jodlösung unter Umschütteln versetzt, bis die oben erwähnte, deutliche Färbung ins Dunkelbraune eingetreten ist. Die Temperatur sinkt hierbei auf etwa 35°, wobei die Lösung bei normalem Verlauf der Analyse vollkommen klar sein muss. Der Kolbeninhalt wird nun abermals auf 60°—65° gebracht, und bei dieser Temperatur mindestens 5 Minuten hindurch kräftig geschüttelt, wobei successive ein roth gefärbter Niederschlag zusammengeballt zu Boden sinkt, während die darüber stehende Flüssigkeit klar sein muss. Ist letzterer Fall eingetreten, so kann die Reaction als vollkommen beendet betrachtet werden. Nach Abkühlen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird durch ein Faltenfilter filtrirt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Das Jod wird nun im Filtrat mit $^1/_{10}$-normal-Thiosulfatlösung bestimmt; die Differenz zwischen angewandtem und mittelst Zurücktitrirens gefundenem Jodquantum ergiebt diejenige Menge Jod, aus welcher die Salicylsäure berechnet werden kann.

Ist zur Analyse eine ungenügende Menge Alkali verwendet worden, so fällt nach Hinzuthun von Jod ein gelblichweisser Niederschlag aus. Wird bei genügendem Alkali nur so viel Jod zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist, so fällt in alkalischer Lösung selbst bei längerem Schütteln nichts, oder nur einige Flocken eines röthlichweissen Niederschlages aus. Beim Ansäuern fällt der Rest eines Jodides aus, welches weniger als 3 Atome Jod enthält.

Werden hingegen oben angeführte Bedingungen genau eingehalten, so fällt der rothgefärbte Niederschlag bereits in alkalischer Lösung vollkommen aus und darf beim Ansäuern ein weiteres Ausfallen des Jodids nicht stattfinden.

Zwecks Zurücktitrirens der überschüssigen Jodlösung ist es nicht unbedingt nöthig, den ganzen Niederschlag aufs Filter zu bringen, um durch vollkommenes Auswaschen das Jodid vom Jod zu befreien, man kann auch die Lösung nach dem Ansäuern, ungeachtet des Niederschlages, auf einen halben Liter auffüllen, kräftig umschütteln und von diesem durch Filtriren 250 Ccm. zur weiteren Analyse verwenden.

Um genau festzustellen, ob die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} + 3NaOH + 6J = C_6H_2J_2\begin{cases}OJ\\COONa\end{cases} + 3NaJ + 3H_2O,$$

also ob 6 Atome Jod auf 1 Mol. Salicylsäure einwirken, wurden Versuche mit grösseren Quantitäten salicylsaurem Natron angestellt. Die Jodirung wurde auch hier, wie oben beschrieben, ausgeführt. Das so erhaltene Jodid wurde bei 60° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dessen Jodgehalt nach Carius gewichtsanalytisch bestimmt, wodurch nachgewiesen werden konnte, dass man es hier durchaus mit keinem Gemisch, sondern mit einem einheitlichen chemischen Individuum zu thun habe, welches 3 Atome Jod enthält, somit 6 Atome Jod zur Reaction nöthig sind. Das mittelst Titration festgestellte Jodquantum, durch das Atomgewicht von Jod getheilt, bewies ebenfalls, dass die Reaction nach obiger Gleichung verläuft.

Versuchsresultate.

| | Reine Salicylsäure | Natron | Resublimirtes Jod | Durch Zurücktitriren gefundenes Jod | Verbrauchtes Jod | Atome Jod |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | Grm. | |
| I | 0,9235 | 1,9000 | 9,1915 | 3,9067 | 5,2848 | 6,22 |
| II | 0,5195 | 1,0500 | 6,5685 | 3,6198 | 2,9487 | 6,17 |

1. 0,3385 Grm. bei 60° getrocknetes Jodid — von Versuch Nr. I — ergaben 0,4672 Grm. AgJ, nach Carius.

2. 0,2978 Grm. bei 60° getrocknetes Jodid — von Versuch Nr. II — ergaben 0,4113 Grm. AgJ, nach Carius.

Berechnet für $C_6H_2J_2\begin{cases}OJ\\COOH\end{cases}$:

J 73,81 %. 1. 74,56 %. 2. 74,61 %.

Ein altes Präparat, den Farbenfabriken, vormals Bayer & Co. in Elberfeld entstammend, wo dasselbe in grösserem Maassstabe fabricirt wurde, habe ich ebenfalls untersucht.

0,3170 Grm. bei 60° getrocknete Substanz ergab nach Carius 0,4423 Grm. AgJ = 75,37 % Jod.

Das Mehrergebniss an Jod bei den drei gewichtsanalytischen Bestimmungen beträgt in Procenten: 0,75, 0,80 und bei dem Bayer'schen Präparat 1,56. Dieses Plus an Jod ist so erklärlich, dass das salicylsaure Natron, bezw. die Salicylsäure Spuren von Phenol enthielt, von welchem sich bei der Jodirung Dijodphenoljodid bildete, nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + 3NaOH + 6J = C_6H_2J_2OJ + 3NaJ + 3H_2O,$$

oder aber es ist möglich, dass bei der Jodirung von salicylsaurem Natron direct ein kleiner Theil in Dijodphenoljodid übergeht:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} + 4NaOH + 6J = C_6H_2J_2OJ + 3NaJ + Na_2CO_3 + 3H_2O.$$

Wie nun immer letzterer Umstand zu erklären sei, beweisen obige Versuche doch zur Genüge, dass 6 Atome Jod zur Reaction nöthig sind.

$$\frac{1 \text{ Mol. Salicylsäure}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{138}{761{,}10}.$$

## Beleganalysen:

Angewandte Substanz: 2,0038 Grm. salicylsaures Na, gelöst zu 200 Ccm.
Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0134405 Grm. Jod = 0,002437112 Grm. Salicylsäure,
40 Ccm. Thiosulfatlösung = 40 Ccm. Jodlösung.
Angewandte Natronlauge: 1 procent.

| Angewandte Substanz in Ccm. resp. in Grm. | Ccm. Lauge, in Moleküle umgerechnet | Angewandte Jodlösung | Zum Zurücktitriren verbr. Thiosulfatlös. | Angewandte Salicylsäure | Gefundene Salicylsäure | % Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Grm. | | | | Grm. | Grm. | |
| 20 Ccm. = 0,20038 | 10 Ccm. = 2 Mol. | 99,45 | 35,75 | 0,1728 | 0,1552 | 77,4 |
| 25 „ = 0,25048 | 20 „ = 4 „ | 113,90 | 27,50 | 0,2160 | 0,2106 | 84,06 |
| 20 „ = 0,20038 | 20 „ = 4 „ | 91,70 | 21,70 | 0,1728 | 0,1706 | 85,1 |
| 20 „ = 0,20038 | 25 „ = 5 „ | 85,10 | 14,50 | 0,1728 | 0,1721 | 85,8 |
| 20 „ = 0,20038 | 30 „ = 6 „ | 89,80 | 18,75 | 0,1728 | 0,1732 | 86,4 |
| 20 „ = 0,20038 | 30 „ = 6 „ | 91,50 | 20,75 | 0,1728 | 0,1724 | 86,05 |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass man bei Anwendung von knapp 4 Mol. Alkali noch 2 Mgrm. weniger Salicylsäure findet, wie angewendet wurde. Bei 5, noch besser bei 6 oder mehr Molekülen Alkali sind ohne Weiteres richtige Resultate erhältlich, wie dieses folgende Analysen deutlich beweisen.

Bei den folgenden Versuchen waren Jod-, Thiosulfat- und Natronlösung dieselben, wie bei den eben angeführten Analysen. Die zur Analyse nöthigen Substanzen wurden zu jedem Versuch besonders gewogen.

| Salicylsaures Na in Grm. | Ccm. Lauge, in Moleküle umgerechnet | Angew. Jodlösung | Angew. Thiosulfatlösung | Angew. Salicylsäure | Gefundene Salicylsäure | % Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Grm. | Grm. | |
| 0,2719 | 40 Ccm. = 6 Mol. NaOH | 130,1 | 34,05 | 0,2345 | 0,2341 | 86,09 |
| 0,2672 | 40 „ = 6 „ „ | 137,4 | 42,7 | 0,2304 | 0,2308 | 86,37 |
| 0,2715 | 40 „ = 6 „ „ | 129,5 | 33,8 | 0,2341 | 0,2332 | 85,90 |
| 0,2161 | 30 „ = 6 „ „ | 100,2 | 23,85 | 0,1863 | 0,1861 | 86,10 |
| 0,2130 | 30 „ = 6 „ „ | 100,2 | 24,75 | 0,1837 | 0,1839 | 86,32 |
| 0,2206 | 30 „ = 6 „ „ | 100,2 | 21,95 | 0,1902 | 0,1907 | 86,44 |
| 0,2117 | 30 „ = 6 „ „ | 97,9 | 22,7 | 0,1825 | 0,1831 | 86,47 |
| 0,2089 | 30 „ = 6 „ „ | 94,6 | 20,5 | 0,1801 | 0,1806 | 86,45 |
| 0,2120 | 30 „ = 6 „ „ | 97,75 | 22,7 | 0,1828 | 0,1829 | 86,27 |

Dasselbe Präparat nach der Freyer'schen Methode bestimmt, ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,6000 Grm. gelöst zu 250 Ccm.

Titer der Bromürbromatlösung: 1 Ccm. = 0,0089358 Grm. Br = 0,0141806 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 1 Ccm. = 0,0084664 Grm. Br = 0,0134405 Grm. Jod.

| Ccm.-Lösung | Grm. salicylsaures Natron | Ccm. Bromürbromatlösung | Ccm. Thiosulfatlösung | Grm. Salicylsäure angewandt | Grm. Salicylsäure gefunden | % Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 35,65 | 0,08556 | 46,85 | 19,15 | 0,073778 | 0,073795 | 86,25 |
| 34,40 | 0,08256 | 46,80 | 19,65 | 0,071191 | 0,071162 | 86,19 |

Um die Güte und Verlässlichkeit der jodometrischen Methode auch auf Salicylsäurepräparate zu prüfen, wurde in einigen Pharmaceuticas der Salicylsäuregehalt nach diesem Verfahren bestimmt.

## Wismuthsalicylat.

Das in der Pharmacie als Bismuthum subsalicylicum bekannte Salz wird bei 100° getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Die gewogene Menge wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und erwärmt. Das ausgeschiedene Wismuthhydroxyd wird von der Lösung durch Filtriren getrennt. Lösung sammt Waschwasser werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht, von welchem aliquote Theile zur Analyse benutzt werden können.

1,1005 Grm. Wismuthsalicylat sind in 100 Ccm. 10 procent. Salzsäure gelöst worden. Nach dem Alkalischmachen und Filtriren wurde die Lösung auf $^1/_2$ Liter aufgefüllt.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0116368 Grm. Jod.

Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. Jodlösung = 40 Ccm. Thiosulfatlösung.

| Ccm-Lösung | Ccm. Lauge 1 % | Ccm. Jodlösung verwendet | Ccm. Thiosulfatlösung | Grm. Salicylsäure gefunden | % Salicylsäure gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 Ccm. | 10 | 47,85 | 27,8 | 0,0423 | 38,4 |
| 100 „ | 20 | 82,65 | 43,0 | 0,0837 | 38,01 |
| 100 „ | 20 | 85,4 | 45,65 | 0,0839 | 38,10 |

## Mercurisalicylat.

Die gewogene Menge des vorher bei 100° getrockneten, officinellen Hydrargyrum salicylicum wird in Alkali gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht, von welcher aliquote Theile zur Analyse verwendet werden. Bei der Jodirung tritt eine Abweichung ein, indem trotz überschüssigem Alkali und überschüssiger Jodmenge der Niederschlag bei 60° nicht ausfällt; die Lösung trübt sich und nimmt eine kaffeebraune Färbung an. Es ist anzunehmen, dass diese Abnormität dem gleichzeitig ausgefallenen Quecksilberjodid zuzuschreiben ist. Die Genauigkeit der Analyse wird durch diese Abweichung nicht beeinflusst. Beim Ansäuern löst sich das Quecksilberjodid auf und das Dijodsalicylsäurejodid scheidet sich in rothgefärbten Flocken aus. Nach Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wird im Filtrate das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt.

1,0005 Grm. Mercurisalicylat wurden in 50 Ccm. 1 procent. Natronlauge gelöst, die Lösung auf 500 Ccm. aufgefüllt.

Stärke der Jod- und Thiosulfatlösung, wie bei Wismuthsalicylat.

| Ccm. Lösung | Ccm. 1proc. Natronlauge | Ccm. Jodlösung | Ccm. Thiosulfatlösung | Salicylsäure gefunden | % Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 15 | 75,45 | 55,45 | 0,0422 | 42,18 |
| 100 | 20 | 108,15 | 67,65 | 0,0854 | 42,70 |

## Salol.

Die im Exsiccator getrocknete, hernach gewogene Substanz wird in Alkali gelöst. Nachdem Salol sich in Alkalien, insbesondere bei einer Temperatur von 60° verseift und man in Lösung nicht Salicylsäurephenylester, sondern salicylsaures und carbolsaures Natron hat, muss dafür Sorge getragen werden, dass einerseits der Salicylsäure, andererseits dem Phenol entsprechende Mengen Alkali vorhanden sein sollen. Auch darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass zur Verseifung ebenfalls Alkali nöthig ist. Man muss also auf 1 Mol. Salol wenigstens 18 Mol. Natron nehmen. Im Sonstigen sind dieselben Bedingungen, wie bei dem salicylsauren Natron zu beachten. Auf 1 Mol. Salol treten 12 Atome Jod in Reaction.

1,1160 Grm. Salol in 200 Ccm. 1 procent. Natronlauge gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt.

Jod- und Thiosulfatlösung wie oben.

| Salollösung in Ccm. | 1 procent. Natronlauge | Jodlösung | Thiosulfatlösung | Angewandtes Salol | Gefundenes Salol | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 Ccm. | 5 Ccm. | 96,65 | 29,9 | 0,1116 | 0,10895 | —0,002649 |
| 50 „ | 15 „ | 104,65 | 37,5 | 0,1116 | 0,109603 | —0,001997 |

Aus dem bisherigen Analysenmaterial ist zur Genüge ersichtlich, dass die jodometrische Methode mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure anwendbar ist. Es dürften sich sogar Fälle bieten, wo man nach dieser Methode eher zum Ziel gelangen dürfte, als nach dem Freyer'schen Verfahren, namentlich wenn neben der Salicylsäure noch andere Substanzen anwesend sind, auf welche Brom viel leichter einwirkt als Jod.

Um den Grund ausfindig zu machen, warum Fresenius und Grünhut, nach dem jodometrischen Verfahren arbeitend, einerseits zu niedrige, andererseits zu hohe Resultate erhielten, habe ich die von ihnen angegebenen 5 Analysen wiederholt, indem ich mit derselben Quantität salicylsaurem Natron, mit demselben Quantum normaler Natronlauge, mit ähnlich starker Jod- und Thiosulfatlösung arbeitete.

Zur klareren Uebersicht theile ich die 5 Analysen von Fresenius und Grünhut in Folgendem mit:

Angewandte Substanz: 1,0110 Grm. salicylsaures Natron, gelöst zu 100 Ccm.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,123215 Grm. J = 0,00223539 Grm. Salicylsäure.

Titer der Thiosulfatlösung: 23,90 Ccm. = 25,00 Ccm. Jodlösung.

| Laufende Nummer | Angewandtes Natriumsalicylat | Normal Natronlauge | Zugefügte Jodlösung | Normal Schwefelsäure | Aufgefüllt auf Ccm. | Vom Filtrat zurücktitrirt | Zum Zurücktitriren verbrauchte Thiosulfatlösung | Gefundene Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 12,5 | 125,20 | 15 | 250 | 100 | 14,30 | 64,71 |
| 2 | 25 | 12,5 | 126,71 | 15 | 250 | 100 | 16,30 | 74,36 |
| 3 | 20 | 12,5 | 125,08 | 15 | 250 | 100 | 19,60 | 81,61 |

Angewandte Substanz: 1,0094 Grm. salicylsaures Na, gelöst zu 100 Ccm.
Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0256000 Grm. J = 0,00464439 Grm. Salicylsäure.
Titer der Thiosulfatlösung: 25 Ccm. = 25 Ccm. Jodlösung.

| Laufende Nummer | Angewandtes Natriumsalicylat | Normal Natronlauge | Zugefügte Jodlösung | Normal Schwefelsäure | Aufgefüllt auf Ccm. | Vom Filtrat zurücktitrirt | Zum Zurücktitriren verbrauchte Thiosulfatlösung | Gefundene Salicylsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 20 | 12,5 | 125,02 | 15 | 250 | 100 | 33,89 | 92,70 |
| 5 | 20 | 12,5 | 100,00 | 15 | 250 | 100 | 24,30 | 90,30 |

Die Wiederholung dieser Analysen hat erwiesen, dass bei den Versuchen 1, 2 und 3 zufolge der grossen Alkalimenge mit ungenügendem Jodquantum gearbeitet wurde, es fielen demzufolge blassrothe Niederschläge aus. Bei Versuch 1 fällt in alkalischer Lösung gar kein Niederschlag aus, da ja hier, verglichen mit der angewandten Substanz, am wenigsten Jod in Anwendung kam. Ich habe in allen drei Fällen nahe an 80 % bekommen.

Warum Fresenius und Grünhut bei den Analysen 4 und 5 auf $^1/_5$-normal Lösungen übergegangen, ist um so unerklärlicher, da ja bei dieser Concentration 0,4 Ccm. Titrirlösung nahe 1 % ausmachen, was ja a priori Analysenfehler bedingt. Ich habe bei diesen zwei Analysen 85 % statt 86,2 % erhalten, was in Grammen ausgedrückt, blos 2 Mgrm. Differenz bedeutet.

Wenn man bedenkt, dass ein noch so grosser Ueberschuss von Jod in alkalischer Lösung nur eine dreifach jodirte Salicylsäure ergiebt, ist es unerklärlich, wie Fresenius und Grünhut bei den Analysen 4 und 5 zu Resultaten von 92,7 % und 90,3 % statt 86,2 kommen konnten.

## Bestimmung von Phenol.

Die Bedingungen, um Phenol quantitativ auszuscheiden, bezw. volumetrisch bestimmen zu können, sind in jeder Beziehung dieselben, wie bei der Salicylsäure, also zu mindestens 6 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phenol, ferner so viel $^1/_{10}$-normal Jodlösung, bis bei der Temperatur von 60°—65° eine deutliche Braunfärbung eingetreten ist. Sind diese drei Faktoren streng beachtet, so scheidet sich auch hier das Jodid bereits in alkalischer Lösung in grossen Flocken vollkommen aus. Der

Gang der Analyse ist sonst demjenigen der Salicylsäure-Bestimmung identisch.

Auf 1 Mol. Phenol treten 6 Atome Jod in Reaction.

$$\frac{1 \text{ Mol. Phenol}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{94}{761{,}10}.$$

**Beleganalysen:**

2,9085 Grm. einer krystallisirten Handelscarbolsäure, gelöst zu einem Liter.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,0134405 Grm. Jod.
Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

| Ccm. Phenol-lösung | Ccm. 1 procent. Lauge | Ccm. Jodlösung | Ccm. Thiosulfat-lösung | Angewandtes Phenol in Grm. | Gefundenes Phenol in Grm. | Differenz in Grm. | % Phenol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 39,95 | 30 Ccm. | 97,8 | 28,9 | 0,1162 | 0,1144 | 0,0018 | 98,44 |
| 42,25 | 30 Ccm. | 97,75 | 25,0 | 0,1229 | 0,1208 | 0,0021 | 98,29 |
| 40,15 | 30 Ccm. | 97,5 | 28,3 | 0,1168 | 0,1149 | 0,0019 | 98,38 |
| 40,05 | 30 Ccm. | 96,95 | 27,9 | 0,1165 | 0,1146 | 0,0019 | 98,41 |

Dieselbe Lösung ergab nach der Methode von Koppeschaar[1]) folgende Resultate:

Titer der Bromürbromatlösung: 0,0141806 Grm. Jod.
Titer der Thiosulfatlösung: 0,0134405 Grm. Jod.

| Ccm. Phenol-lösung | Bromür-bromat-lösung | Thiosulfat-lösung | Angewandtes Phenol | Gefundenes Phenol | Differenz in Grm. | Phenol in % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 35,4 | 91,05 | 35,0 | 0,1030 | 0,1014 | 0,0016 | 98,46 |
| 41,75 | 95,10 | 28,45 | 0,1214 | 0,1193 | 0,0021 | 98,28 |

Analysen von Carbolwasser, wie dieses im Handel vorkommt:

50 Ccm. Carbolwasser, zu 1 Liter verdünnt.
Titer der Jodlösung: 0,013645 Grm. Jod.
Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

| Ccm. Lösung | Ccm. 1 proc. Natronlauge | Jodlösung | Thiosulfat-lösung | Grm. Phenol gefunden | % Phenol |
|---|---|---|---|---|---|
| 40,35 | 30 | 83,80 | 34,3 | 0,1003 | 4,97 |
| 47,05 | 30 | 94,80 | 25,6 | 0,1166 | 4,96 |

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 233.

Dieselbe Lösung ergab nach Koppeschaar:

Titer der Bromürbromatlösung: 1 Ccm. = 0,0141806 Grm. Jod.
Titer der Thiosulfatlösung: 1 Ccm. = 0,013660 Grm. Jod.

| Ccm. Lösung | Bromürbromatlösung | Thiosulfatlösung | Grm. Phenol gefunden | % Phenol |
|---|---|---|---|---|
| 42,45 | 92,35 | 28,9 | 0,1131 | 5,32 |
| 46,25 | 94,50 | 25,75 | 0,1221 | 5,28 |

## Thymol.

Die Analyse des Thymols verläuft noch einfacher und glatter, als die der Salicylsäure und des Phenols, da die Jodirung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Die gewogene Menge Thymol wird in Alkali gelöst (auf 1 Mol. Thymol 6 Mol. Alkali) und bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger $^1/_{10}$-normal Jodlösung bis zur Braunfärbung versetzt. Auch hier scheidet sich der Niederschlag in alkalischer Lösung vollkommen ab. Nach dem Ansäuern und Titriren wird wie oben das überschüssige Jod durch Titriren mit Thiosulfat bestimmt.

Auf 1 Mol. Thymol treten 4 Atome Jod in Reaction.

$$\frac{1 \text{ Mol. Thymol}}{4 \text{ Atome Jod}} = \frac{150}{507{,}4}.$$

Beleganalysen:

2,2110 Grm. Thymol, gelöst unter Anwendung von 3,6 Grm. Natron zu einem Liter.

Titer der Jodlösung: 1 Ccm. = 0,013660 Grm. Jod.
Titer der Thiosulfatlösung: 40 Ccm. = 40 Ccm. Jodlösung.

| Ccm. Lösung | Ccm. Jodlösung | Ccm. Thiosulfatlösung | Angewandtes Thymol in Grm. | Gefundenes Thymol in Grm. | % |
|---|---|---|---|---|---|
| 49,25 | 48,4 | 21,4 | 0,1089 | 0,1091 | 100,14 |
| 48,8 | 48,15 | 21,3 | 0,1079 | 0,1084 | 100,50 |
| 48,25 | 48,65 | 22,3 | 0,1067 | 0,1064 | 99,76 |
| 48,6 | 48,5 | 22,0 | 0,1075 | 0,1070 | 99,60 |
| 48,9 | 48,6 | 21,9 | 0,1081 | 0,1078 | 99,76 |

## β-Naphtol.

Um eine glatte und rasche Ausfällung des Naphtoljodids zu erzielen, ist es angezeigt, die alkalische Naphtollösung vor der Jodirung auf 65°—70° zu erwärmen. Be-

züglich der Zugabe von Alkali und Jod, sowie bezüglich des weiteren Ganges der Analyse kann auf die Salicylsäureanalyse verwiesen werden. Der schmutziggrüne Niederschlag von Naphtoljodid scheidet sich in alkalischer Lösung vollkommen ab, so auf Temperatur, Alkali- und Jodmenge — auf die drei wichtigen Faktoren dieses volumetrischen Verfahrens — geachtet wird.

F. W. Küster[1]) schlägt vor, nach dem Ansäuern nicht zu filtriren, sondern das überschüssige Jod, trotz des grünen Niederschlages, direct zu titriren, da das flockige Naphtoljodid hartnäckig Jod einschliessen soll. Ich habe stets filtrirt, da der grüne Niederschlag beim Titriren störend wirkt, und habe gute Resultate erhalten.

Auf ein Molekül Naphtol wirken drei Atome Jod ein, wobei sich wahrscheinlich ein Dinaphtoldijodid, von der Formel

$$C_{10}H_6\overset{-OJ}{\overset{|}{\overset{|}{\overset{|

# Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## XXXVIII. Beiträge zur Kenntniss des α-Methylketols;

von

R. von Walther und J. Clemen.

Seitdem durch die werthvollen Untersuchungen von A. v. Baeyer die Constitution des Indigos genau erkannt worden, und dieser Körper, als zur sogenannten Indolgruppe gehörig, charakterisirt war, concentrirte sich das Interesse darauf, die Muttersubstanz dieser gegenwärtig schon so weit ausgebeuteten Körperklasse, sowie die mannigfaltigsten Abkömmlinge des Indols darzustellen und zu studiren.

Die diesbezüglichen Arbeiten waren für die theoretische Chemie von Bedeutung, es wurde eine Reihe der interessantesten Isomerie- und Tautomerie-Erscheinungen aufgefunden. Dass auch in praktischer Beziehung die erwähnten Bestrebungen nicht resultatlos verliefen, zeigt die seit einiger Zeit von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) aufgenommene Darstellung von synthetischem Indigo, den sie als Indigo-Rein in den Handel bringt.[2])

Es erscheint von Interesse, die wichtigsten Resultate auf dem Gebiete der synthetischen Darstellung und der Erforschung der Constitution des Indols und seines α-Methylderivates in chronologischer Reihenfolge darzulegen, zumal da sich an sie wichtige theoretische Betrachtungen knüpfen, auf die in der vorliegenden Arbeit zuweilen hingewiesen werden muss.

Eine der ältesten Methoden des Aufbaues von Methylindol ist die im Jahre 1880 von A. v. Bayer und O. R. Jackson[3]) aufgefundene Synthese aus o-Amidophenylaceton durch intramolekulare Wasserabspaltung. Die Autoren gaben dem so erhaltenen methylirten Indol den Namen α-Methylketol

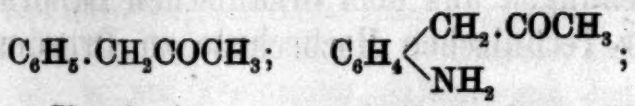
---

[1]) Chemiker-Zeitg. 1897. 92, 961.

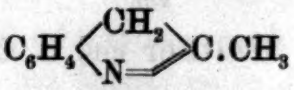
[2]) Ber. 30, 1, 1046.

[3]) Ber. 13, 187.

in Anbetracht dieser Entstehungsweise aus dem Methylketon der Phenylessigsäure.



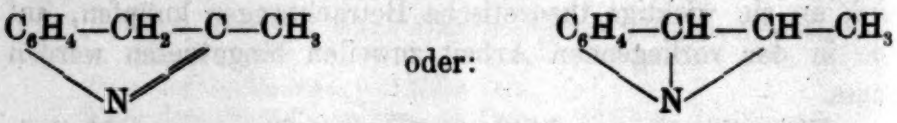
Phenylaceton; o-Amidophenylaceton; (o-Amidobenzylmethylketon)



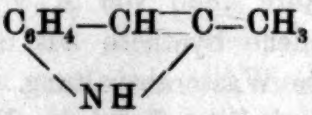
Methylketol.

Die Constitution dieses α-Methylketols war damals jedoch noch nicht genügend festgestellt; man nahm an, dass dieses Derivat den Stickstoff tertiär gebunden enthält.

Im Jahre 1881 stellte dagegen O. R. Jackson[1]) auf Grund fortgesetzter Untersuchungen definitiv fest, dass das Methylketol eine sekundäre Base und ein Homologes des Indols ist, ein Resultat, welches durch die dann folgenden und durch die gegenwärtigen Beobachtungen und Erfahrungen seine Bestätigung gefunden hat. Jackson ging bei Entscheidung dieser sehr wesentlichen Frage von dem Acetylmethylketol aus. Die Schwierigkeit, mit welcher Methylketol nach Jackson's[2]) Beobachtungen sich acetyliren lässt, erscheint bei der auch nur schwachen Basicität desselben auffallend und lässt vermuthen, dass die Substanz den Stickstoff tertiär gebunden enthält und nur durch eine Umlagerung die Bildung einer Acetylverbindung möglich ist. Es müsste dann bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids das Methylketol aus:



übergehen in:

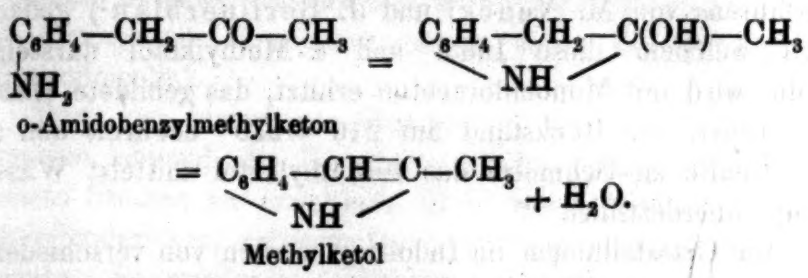


Durch kochende Natronlauge wird das Acetylmethylketol nicht verändert, kocht man dagegen einige Minuten mit con-

[1]) Ber. 14, 879. [2]) Ber. 14, 881.

centrirter Salzsäure, so zeigt sich nach dem Neutralisiren die Gegenwart von regenerirtem Methylketol durch den Geruch und Kirschrothfärbung eines mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenholzspanes. Da das Acetylmethylketol unter diesen Umständen wieder Methylketol bildet, so müsste bei der Zerlegung desselben die oben erwähnte Umlagerung im umgekehrten Sinne stattfinden, eine Annahme, die, wie Jackson hervorhebt, vorläufig etwas Gezwungenes hat, und es rathsam erscheinen lässt, bis auf weiteres das Methylketol als Imidosubstanz zu betrachten, dessen schwierige Acetylirung von der eigenthümlichen Natur des Ringes abhängt.

Betrachtet man nun das Methylketol, gestützt auf obige Auseinandersetzung, als eine Imidosubstanz, so verläuft die Bildung desselben aus o-Amidobenzylmethylketon unter Entstehung eines Carbinol-Körpers in erster Phase, worauf dann in zweiter Folge der Wasseraustritt stattfindet.



o-Amidobenzylmethylketon



Methylketol

oder, — eine gleichfalls berechtigte Annahme:

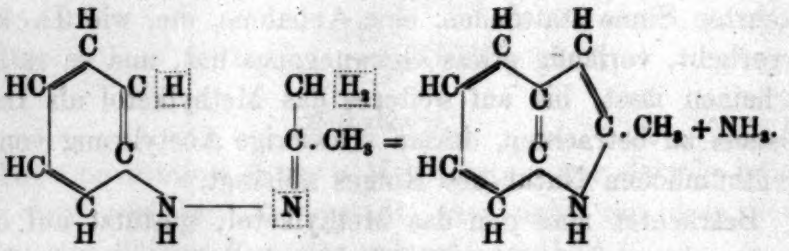
Nach weiteren 5 Jahren fand E. Fischer[1]) eine Methode der Darstellung von Indolderivaten aus Phenylhydrazin und Aceton, welche durch Mannigfaltigkeit der Anwendung, Bequemlichkeit und Ergiebigkeit ausgezeichnet ist. Der Mechanismus der E. Fischer'schen Synthese ist so, dass die Amidgruppe des Phenylhydrazins mit Aceton unter Bildung von Acetonphenylhydrazon reagirt, worauf dieses bei Behandlung mit Chlorzink Ammoniak abspaltet, und zwar tritt der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak aus, der zweite Stickstoff dagegen vereinigt sich mit dem Kohlenstoff der

[1]) Ber. 19, 1563.

ursprünglichen Carbonylgruppe und die benachbarte Methylengruppe greift in den Benzolkern ein:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CH_3.CO.CH_3 =$$

$$C_6H_5.NH.N{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O =$$



Das Indolmolekül stellt demnach die Verschmelzung eines Pyrrol- und eines Benzolringes dar.

Schliesslich sei noch des im Jahre 1887 aufgefundenen Verfahrens von M. Nencki und J. Berlinerblau[1]) gedacht, nach welchem diese Indol und α-Methylketol darstellen. Anilin wird mit Monochloraceton erhitzt, das gebildete Wasser abdestillirt, der Rückstand auf 210°—220° erwärmt und aus der erhaltenen Schmelze das α-Methylketol mittelst Wasserdampf überdestillirt.

Die Ortsstellungen im Indolring werden von verschiedenen Autoren verschiedenartig bezeichnet. Ich erlaube mir, in der vorliegenden Arbeit mich des Schemas zu bedienen, welches nach dem Vorgang von v. Baeyer, E. Fischer, v. Pechmann[2]) fast allgemein benutzt wird (I). E. Fischer[3]) hat ausserdem bekanntlich in Bezug auf die Ortsstellung, indem er sich der von v. Baeyer[4]) vorgeschlagenen Nomenclatur anschloss, dem Pyrrolring im Indol das Symbol Pr zu geben vorgeschlagen und die Zählung der Glieder im Pyrrolring mit dem N-Atom und im Benzolring mit correspondirendem C-Atom zu beginnen (II).

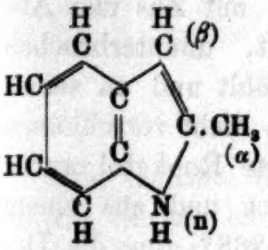
Das vorliegende α-Methylindol wäre demnach ein Pyrrol (= Pr.) 2-Methylindol.

---

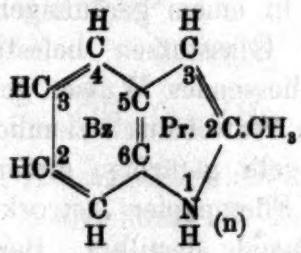
[1]) Ber. 20, Ref. 753.
[2]) Ber. 22, 2214.
[3]) Ann. Chem. 236, 121.
[4]) Ber. 17, 960.

Kühling[1]) bezeichnet das vorliegende Methylindol als β-Methylindol (III).

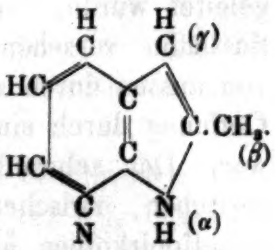
(I)



(II)



(II)



Das α-Methylindol diente E. Fischer als Ausgangsmaterial für viele Derivate, wobei eine ziemliche Reactionsfähigkeit des α-Methylketols festgestellt wurde. Interessanter Weise wurde das Methinwasserstoffatom für viele Reactionen als leicht beweglich erkannt, obgleich nach Analogie eigentlich zu erwarten gewesen wäre, dass die H-Atome der $CH_3$-Gruppe zur Umsetzung geneigt seien (wie im Chinaldin, α-Methylpicolin).

Trotz der vielseitigen Bearbeitung dieser Gruppe ist es immerhin lohnend, die Kenntniss der Indolgruppe durch fortgesetzte Studien zu erweitern. Sehr wenig bekannt sind die Indolnitroderivate, naturgemäss noch weniger die Indolamidoderivate. So wurde in vorliegender Arbeit von dieser Thatsache aus mit grossem Interesse die Idee verfolgt, wenigstens von dem verhältnissmässig leicht darstellbaren α-Methylketol die erwähnten Abkömmlinge zu erzielen. Die grosse Mühe, die hierauf verwendet werden musste, wurde durch ein entsprechendes Resultat belohnt. Kernsubstituirte Nitro- und Amidoderivate im Allgemeinen haben ja für sämmtliche Verbindungen, namentlich aromatischen Charakters stets ein erhöhtes Interesse besessen, so war auch hier von Anfang an die Hoffnung vorhanden, in dem Nitro- und im Amido-α-Methylketol interessante Körper zu gewinnen.

Das α-Methylketol wurde für die nachstehenden Versuche nach dem Verfahren von E. Fischer dargestellt. Die Kühlung des mit überhitztem Wasserdampf zu destillirenden Ketols, wobei im Liebig-Kühler sehr leicht ein Verstopfen des

[1]) Kühling, Handbuch der N-haltigen o-Condensationsprodukte.

Rohres durch das erstarrende Ketol eintritt, wurde hier in vortheilhafter Weise so modificirt, dass das überdestillirende Ketol mittelst Gummischlauchs in einen grossen Rundkolben geleitet wurde, der, in einem geräumigen, mit Zu- und Abflusshahn versehenen Glasstutzen befestigt, ununterbrochen von aussen durch zufliessendes Wasser gekühlt und an seiner Oeffnung durch einen Wattebausch ziemlich dicht verschlossen war. Das schwach gelb gefärbte, erstarrte Rohketol wurde zerrieben, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus einem Fractionirkolben nochmals destillirt. Bei 268° ging die Destillation glatt von statten. Das reine α-Methylketol destillirte als hellgelbes, durchsichtiges Oel über, welches in der Vorlage strahlig-krystallinisch erstarrte. Schmelzp. 59°.

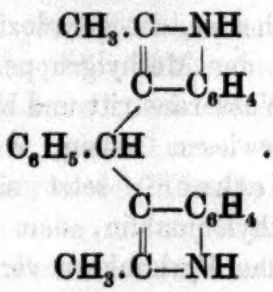
## Condensationen des α-Methylketols mit Aldehyden.

In Bezug auf die Reactionsfähigkeit der CH- oder NH-Gruppe bei den Condensationsversuchen mit Aldehyden ist folgende allgemeine Entwicklung der Ansichten beachtenswerth.

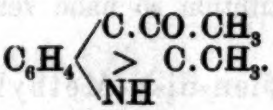
E. Fischer[1]) sagt (1886), dass die Aehnlichkeit von α-Methylketol mit dem Pr. 1 n-Methylindol einerseits, sowie das etwas abweichende Verhalten des Skatols andererseits, es warscheinlich mache, dass bei der Vereinigung der beiden ersteren Indole mit Benzaldehyd der Wasserstoff der Pr. 3-, also der CH-Gruppe, substituirt wird. Später (1887) schliesst E. Fischer[2]) aus der leicht erfolgenden Condensation von α-Methylketol mit Benzaldehyd, dass der Aldehyd thatsächlich in den Indolring eingreift, und da dies bei der Wirkung der Säureanhydride[3]) und der Diazokörper[4]) an der CH-Gruppe stattfindet, ist wohl anzunehmen, dass auch im vorliegenden Falle aus der CH-Gruppe je eines Moleküls β-Methylketol ein H abgespalten wird, der mit dem O der CHO Gruppe als $H_2O$ austritt. Dem Benzylidenmethylketol z. B. würde demnach folgende Constitutionsformel zukommen:

---

[1]) Ber. 19, 2, 2989.
[2]) Ann. Chem. 242, 373.
[3]) Das. 242, 379, sowie Ber. 17, 2944.
[4]) Das. 242, 383.



Zu Gunsten der Reactionsfähigkeit des Methin-H-Atomes spricht ferner eine Beobachtung E. Fischer's[1]), dass das tertiäre Pr. 1 n-Methylindol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Zinkchlorid eine Acetverbindung giebt, die dem Acetylmethylketol sehr ähnlich ist. Ciamician und Dennstedt[2]) gelangen zu den gleichen Ansichten auf Grund ihrer Beobachtungen an den zwei Acetylderivaten des Pyrrols, von denen eines das Acetyl an C gebunden enthält. Die nähere Untersuchung ergab dasselbe Resultat für das Acetylmethylketol, dem folgende Formel zukommt:



Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass in den durch E. Fischer und Ph. Wagner[3]) dargestellten, seitlich substituirten Azo- und Amidoderivaten des α-Methylketols der Methinwasserstoff in Reaction tritt.

Die Indifferenz des Imido- und die Reactionsfähigkeit des Methinwasserstoffs ist an und für sich sehr beachtenswerth und ungewöhnlich. Der Grundcharakter des Indols ist ausgeprägt basisch, und man sollte eigentlich mit Recht das umgekehrte Verhalten erwarten, oder auch voraussetzen, dass die Wasserstoffatome der $CH_3$-Gruppe zur Umsetzung geneigt seien. Für diese letztere Annahme haben wir gegenwärtig genug Analogieverhältnisse, welche eine derartige Umsetzung als möglich erscheinen liessen. Das Chinaldin, welches sich nur durch einen Mehrgehalt von einer CH-Gruppe vom

[1]) Ann. Chem. 242, 380.
[2]) Das. 242, 379 und Ber. 17, 2944.
[3]) Das. 242, 384.

α-Methylindol unterscheidet, ist geradezu ausgezeichnet durch die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe. Bekanntlich reagirt es mit Aldehyd unter Wasseraustritt und bildet, wie W. v. Miller und Eisele[1]) nachgewiesen haben, α-Allylchinolin. Nach Ladenburg und Methner[2]) setzt sich Formaldehyd mit Chinaldin zu α-Oxäthylchinaldin, dem sogen. Chinaldinalkin um. Auch der einfache Pyridinkern verhält sich vollkommen analog, indem α-Picolin z. B. mit Propionaldehyd, nach Untersuchungen von Matzdorff[3]), in das α-Picolyloxäthylalkin übergeht. Auch in der Imidazolgruppe begegnen uns ganz gleiche Umstände; der Imidazolring unterscheidet sich vom Indolring bekanntlich nur dadurch, dass an Stelle eines CH eine NH-Gruppe vorhanden ist. Das μ-Methyltolylimidazol reagirt nämlich mit Aldehyden nach demselben Schema wie das Chinaldin und α-Picolin und nicht wie das Methylindol, indem es z. B. mit Benzaldehyd in Cinnamenyltolylimidazol übergeführt wird. Es ist also der tiefere Grund nicht einzusehen, weshalb der Indolring ein ganz anderes Verhalten zeigt, als die in ihrer Constitution so nahe verwandten Körper.

### Methylen-di-α-Methylketol,

$$CH_2 = \left(\begin{array}{l} C = C.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - NH \end{array}\right)_2 .$$

Bei der Darstellung dieses Condensationsproduktes wurde, wie bei den nachstehenden übrigen Condensationen, die für analoge Umsetzungen von E. Fischer, Trenkler[4]) u. A. angewandte Zinkchloridschmelze umgangen und nur in alkoholischer Lösung ohne Condensationsmittel operirt, — welche Modification zu guten Resultaten führte.

5,0 Grm. α-Methylketol wurden in wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit Formaldehyd (in 40 procent. Lösung) in geringem Ueberschuss versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bildete sich, unterstützt durch wiederholtes Reiben der inneren Gefässwand mit einem Glasstab, ein

---

[1]) Ber. **20**, 1, 2043.
[2]) Ber. **27**, 3, 2689.
[3]) Ber. **23**, 2, 2709.
[4]) Ann. Chem. **242**, 373.

gelber, aus dünnen Krystallblättchen bestehender Niederschlag. Derselbe wurde auf der Filterplatte durch Absaugen von der braunen Mutterlauge befreit, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Aus wenig siedendem 80 procent. Alkohol wurde der Körper umkrystallisirt.

Das Methylen-di-α-Methylketol stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar vom Schmelzp. 230°—231°. Es ist bei Zimmertemperatur wie auch beim Erhitzen fast unlöslich in Wasser, Ligroïn und Petroläther, schwer löslich ist es in Aethyl- und Methylalkohol, in Eisessig, Benzol und Xylol, dagegen leicht in Aceton, in Aether und Chloroform.

0,1088 Grm. lieferten 0,3310 Grm. $CO_2$ und 0,0631 Grm. $H_2O$.
0,1449 Grm. lieferten bei 23° und 749 Mm. B. 13,00 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{19}H_{18}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 83,21 | 82,93 % |
| H = 6,57 | 6,44 „ |
| N = 10,22 | 9,96 „. |

Paramethoxybenzyliden-di-α-Methylketol,

$$C_6H_4.OCH_3.CH\left(\begin{matrix}C=\!=\!=C.CH_3\\ |\qquad\quad |\\ C_6H_4\!-\!NH\end{matrix}\right)_2.$$

Eine Lösung von 5,0 Grm. Methylketol in wenig absolutem Alkohol wurde mit der molekularen Menge Anisaldehyd vermischt und unter häufigem Umschütteln des gut geschlossenen Gefässes 4 Tage lang in der Kälte bei Seite gestellt. Nach jener Zeit hatte sich eine röthlich gefärbte Krystallschicht gebildet. die aus siedendem 90 procent. Alkohol umkrystallisirt wurde,

Das Paramethoxybenzyliden-di-α-Methylketol ist ein schwach rothgefärbtes mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 206°. Es ist leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol, fast unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroïn.

0,1655 Grm. gaben 0,4971 Grm. $CO_2$ und 0,0934 Grm. $H_2O$.
0,0889 Grm. gaben bei 19° und 753,5 Mm. B. 6,65 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{36}H_{34}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 82,10 | 81,81 % |
| H = 6,31 | 6,27 „ |
| N = 7,37 | 7,23 „. |

Somit liegt das erwartete Condensationsprodukt vor.

### Orthooxybenzyliden-di-α-Methylketol,

$$C_6H_4.OH.CH\left(\begin{array}{l} C\!=\!\!=\!C.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\!-\!NH \end{array}\right)_2.$$

Es wurden 5,0 Grm. Methylketol, in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit der überschüssigen Menge Salicylaldehyd versetzt. Bereits nach 12 Stunden war das Gemisch zu einer bräunlichgelben, schmierigen Masse erstarrt. Dieser Krystallbrei wurde nach dem Absaugen und Abspülen mit Benzol auf der Thonplatte getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Benzol wurde der Körper rein gewonnen.

Das Orthooxybenzyliden-di-α-Methylketol ist ein weisses, feines Krystallpulver mit dem Schmelzp. 224°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Xylol, unlöslich, bezw. schwer löslich in Wasser, Petroläther, Ligroïn und Chloroform.

0,1613 Grm. lieferten 0,4854 Grm. $CO_2$ und 0,0928 Grm. $H_2O$.
0,1109 Grm. lieferten bei 20,5° und 754 Mm. B. 7,60 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{25}H_{22}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 81,96 | 82,07 % |
| H = 6,01 | 6,39 „ |
| N = 7,65 | 7,75 „. |

### Isopropyliden-di-α-Methylketol,

$$C_6H_4.CH.(CH_3)_2.CH\left(\begin{array}{l} C\!=\!\!=\!C.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\!-\!NH \end{array}\right)_2.$$

5,0 Grm. α-Methylketol in concentrirter alkoholischer Lösung wurden mit etwa der doppelten Molekularmenge Isopropylbenzaldehyd versetzt und häufig umgeschüttelt. Die Abscheidung des gesuchten Condensationsproduktes erfolgte nach etwa 12stündigem Stehen in Form röthlicher Mikrokrystalle. Um das Rohprodukt vom überschüssigen Cuminol zu befreien, wurde es in der gerade hinreichenden Menge siedenden 90procent. Alkohols gelöst; nach dem Erkalten schied sich der Körper als röthlich-weisses, feines Krystallpulver ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es rein erhalten.

Das Isopropyliden-di-α-Methylketol ist ein weisser, mikrokrystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 220°. Gegen

Lösungsmittel zeigt es ganz dasselbe Verhalten wie das o-Oxybenzyliden-di-α-Methylketol. Es besitzt eine hohe Empfindlichkeit gegen Licht, in dem es eine Rosafärbung annimmt.

0,1482 Grm. lieferten 0,4658 Grm. $CO_2$ und 0,1013 Grm. $H_2O$.
0,1014 Grm. lieferten bei 11,5° und 763,50 Mm. 6,10 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{28}H_{28}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 85,71 | 85,71 % |
| H = 7,14 | 7,59 „ |
| N = 7,14 | 7,18 „. |

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Methode von Raoult durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Eyckmann-schen Depressimeter ausgeführt, ergab:

Angewandt: 22,50 Grm. Benzol,
0,2374 Grm. Substanz.
Gefrierpunkt des Benzols: 4,45°
Gefrierpunkt der Lösung: 4,32°
Depression: 0,13°

Molekulargewicht:

| Berechnet auf $C_{28}H_{28}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| = 392 | 397 (396, 398). |

Paranitrobenzyliden-di-α-Methylketol,

$$C_6H_4.NO_2.CH\begin{pmatrix} C=\!=\!=C.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4—NH \end{pmatrix}_2.$$
(1:4)

Zu einer gesättigten Lösung von 5,0 Grm. p-Nitrobenzaldehyd in 96 procent. Alkohol wurde α-Methylketol im Ueberschuss zugesetzt. Die Lösung, welche sofort eine rothbraune Färbung annahm, wurde dann am Rückflusskühler auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr p-Nitrobenzaldehyd ausschied. Hierauf wurde das Condensationsprodukt durch kaltes Wasser gefällt als gelber, sammetartig glänzender, mikrokrystallinischer Körper. Er wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90 procent. Alkohol.

Das p-Nitrobenzyliden-di-α-Methylketol ist ein lebhaft gelbrothes, mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Verreiben stark elektrisch wird. Schmelzp. 236°. Es ist leicht

löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Xylol, schwer löslich in Wasser, Petroläther und Ligroïn.

0,1069 Grm. gaben 0,2967 Grm. $CO_2$ und 0,0540 Grm. $H_2O$.
0,0790 Grm. gaben bei 16,5° und 764,50 Mm. B. 7,10 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{25}H_{21}N_3O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,95 | 75,69 % |
| H = 5,31 | 5,61 „ |
| N = 10,63 | 10,51 „. |

## Orthonitrobenzyliden-di-α-Methylketol,

$$\underset{(1:2)}{C_6H_4.NO_2.CH}\left(\begin{array}{l} C{=\!=\!=}C.CH_3 \\ | \qquad\quad\; | \\ C_6H_4{-}NH \end{array}\right)_2.$$

Es wurden 5,0 Grm. o-Nitrobenzaldehyd in der gerade genügenden Menge 96proc. Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Methylketol versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht. Dieses Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, eine braungelbe, krystallinische Fällung gab. Die gesammte Flüssigkeit wurde nun mit kaltem Wasser gefällt, der Niederschlag abgesaugt und mit etwas sehr verdünntem Alkohol ausgewaschen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90procent. Alkohol wurde das reine Condensationsprodukt gewonnen.

Das o-Nitrobenzyliden-di-α-Methylketol ist ein gelblichweisser, mikrokrystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 229°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aceton, dagegen schwer in Wasser, in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther und Ligroïn.

0,1234 Grm. lieferten 0,3428 Grm. $CO_2$ und 0,0635 Grm. $H_2O$.
0,1071 Grm. lieferten bei 20,5° und 756 Mm. B. 9,80 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{25}H_{21}N_3O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,95 | 75,76 % |
| H = 5,31 | 5,71 „ |
| N = 10,63 | 10,37 „. |

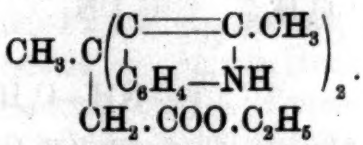
## Condensationsversuche mit Chloralhydrat.

Es wurde eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen, den bisher angewandten Methoden nahe stehenden Bedingungen

angestellt. Sie führten alle zu schmierigen, mehr oder weniger sauer reagirenden, dunkelroth bis schwarz gefärbten Produkten, die sich kaum trocknen liessen, vielmehr meist eine zähe Consistenz bewahrten. Ein einheitlicher, beständiger, unter 400° glatt schmelzender Körper konnte selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungs- resp. Fällungsmittel nicht isolirt werden.

### Condensation mit Acetessigester.

#### Acetessigester-di-α-Methylketol,



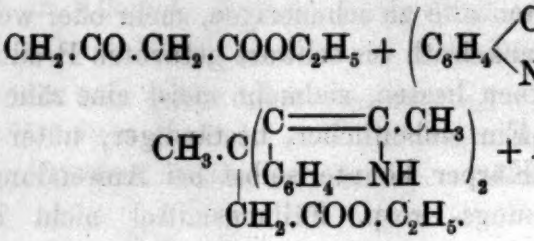
Nach etwa vierstündigem gelinden Kochen von 5,0 Grm. α-Methylketol mit überschüssigem Acetessigester erstarrte das Gemisch beim Abkühlen zu einer hellbraunen, glänzenden, schmierigen Masse, aus der sich nach längerem Stehen hellbraune Krystallnadeln abschieden. Der gesammte Gefässinhalt wurde auf der Filterplatte von der braunen, öligen Mutterlauge durch Absaugen befreit. Es blieb zurück ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und schliesslich aus 50 procent. Alkohol gereinigt wurde.

Das Acetessigester-di-α-Methylketol stellt ein blassgelbes, sehr leichtes amorphes Pulver dar vom Schmelzpunkt 158°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol und Xylol, fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, in Ligroïn und Petroläther.

0,1420 Grm. lieferten 0,3999 Grm. $CO_2$ und 0,0868 Grm. $H_2O$.
0,1356 Grm. lieferten bei 20° und 755 Mm. B. 8,70 Ccm. N.

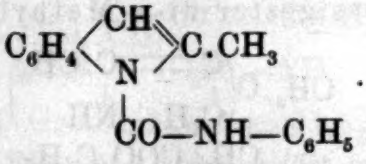
| Berechnet auf $C_{24}H_{26}N_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 77,00 | 76,80 % |
| H = 6,95 | 6,79 „ |
| N = 7,49 | 7,28 „. |

Somit liegt das erwartete Condensationsprodukt vor, welches sich im Sinne folgender Gleichung gebildet hat:



Versuche mit Phenylisocyanat.

Anilidokohlensäurederivat des α-Methylketols,



Molekulare Mengen Carbanil (1,2 Grm.) und α-Methylketol (1,3 Grm.) wurden in einem gut verschlossenen Reagensglas zunächst in der Kälte auf einander einwirken gelassen. Es hatten sich nach einigen Stunden einige weisse, glänzende Krystallblättchen abgeschieden, die auf der Filterplatte abgesaugt, mit etwas Benzol nachgespült und auf einem Thonteller getrocknet wurden. Schmelzp. 233°. Aus der überstehenden Flüssigkeit schieden sich auf Zusatz von Petroläther weisse, stark nach Ketol riechende Krystallblättchen mit dem Schmelzp. 61° ab.

Um eine energischere Reaction zu erzielen, wurde der Versuch am Rückflusskühler wiederholt, derart, dass 5,0 Grm. α-Methylketol mit 7,0 Grm. Carbanil 4 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten wurden. Der Rückflusskühler war am oberen Ende mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossen. Es trat unter starkem Aufschäumen Braunfärbung ein, gegen Ende der Operation verdickte sich das Gemisch und schied kleine Krystalle ab. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte im gut verschlossenen Kölbchen wurde das krümliche Rohprodukt durch etwas absoluten Alkohol ausgelaugt und so die grösste Menge des Ansatzes in Lösung gebracht. Die alkoholische Lösung wurde abgesaugt, die zurückbleibenden wenigen gelben Krystalle wurden wiederholt aus heissem Benzol umkrystallisirt und stellten nun sammetartig glänzende, weisse Krystallblättchen vom Schmelzp. 235° vor.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

C = 76,19 %; H = 7,15 %

Von einer N-Bestimmung wurde wegen der grossen Abweichung der gefundenen Werthe von dem berechneten Resultat abgesehen. Es war hierdurch erwiesen, dass nicht der erwartete Körper vorlag, selbst wenn man die Addition von 2 Mol. Carbanil zu 1 Mol. α-Methylketol annehmen wollte, denn dann müsste eine Zusammensetzung von C = 74,79 % und H = 4,12 % gefunden werden.

Hierauf wurde die alkoholische Lösung weiter verarbeitet. Dieselbe hinterliess nach dem Abdampfen des Alkohols sammetartig glänzende, gelblichweisse Krystallblättchen, welche auf der Filterplatte mehrmals mit kaltem Benzol, worin sie fast unlöslich sind, ausgewaschen wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Xylol wurde der gesuchte Körper rein gewonnen.

Das Anilidokohlensäurederivat des α-Methylketols bildet weisse, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, wie auch in Ligroïn und Petroläther und in Eisessig. Dagegen ist es leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln, aus denen es durch Ligroïn oder Petroläther in Form weisser Flocken gefällt wird.

0,1625 Grm. lieferten 0,4577 Grm. $CO_2$ und 0,0880 Grm. $H_2O$.
0,1833 Grm. lieferten bei 11° und 764 Mm. B. 17,35 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{16}H_{14}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 76,80 | 76,82 % |
| H = 5,60 | 6,00 „ |
| N = 11,20 | 11,35 „. |

Diese Werthe zeigen, dass die Reaction in der erwarteten, oben angedeuteten Weise erfolgt ist.

## Oxydationsversuche.

Die Einführung der Carboxylgruppe in den Pyrrolkern des α- und β-Methylindols gelang zuerst E. Fischer[1]), sowie G. Ciamician und Magnanini[2]) durch Anwendung sehr

[1]) Ann. Chem. 236, 141; 157.
[2]) Ber. 21, 672—673.

complicirter Verfahren und nach Beseitigung recht vieler Schwierigkeiten.

E. Fischer[1]) stellte die Pr.-2-Indolcarbonsäure dar aus gleichen Gewichtsmengen Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester und trocknem Zinkchlorid durch Erhitzen in einem Oelbad auf 195° in 5—6 procent. Ausbeute. Grösser war die Menge des nebenbei gebildeten Indolcarbonsäureesters, aus dem er noch nach Kochen mit verdünnter Kalilauge die Carbonsäure mittelst verdünnter Schwefelsäure isolirte.

Die Pyrrol-1, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure erhielt E. Fischer[2]) aus Methylphenylhydrazinacetessigester ebenfalls durch hohes Erhitzen mit Zinkchlorid. Die Umwandlung des Esters in die freie Säure geschah durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge und Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure. G. Ciamician und G. Magnanini[3]) versuchten, analog der Verwandlung des Pyrrols in die Carbopyrrolsäure mittelst kohlensaurem Ammon und durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliumverbindung des Pyrrols, diese Reactionen auf das α- und das β-Methylindol zu übertragen. Sie konnten jedoch mit kohlensaurem Ammon dieses Ziel damals nicht erreichen, die Bildung von Carbonsäuren bei Anwendung des genannten Verfahrens vermochten sie nicht nachzuweisen. Ziemlich leicht dagegen erhielten sie die erwarteten Säuren durch Erhitzen von α-Methylindol, sowie von β-Methylindol mit metallischem Natrium im $CO_2$-Strom auf 230°—250°.

C. Zatti und A. Ferratini[4]) berichten über eine sehr bequeme Synthese der β-Indolcarbonsäure, dabei vom Indol selbst ausgehend. Sie erhitzten 5,0 Grm. Indol mit 1,0 Grm. Natrium im Metallbad auf 230°—300° unter Durchleiten eines trocknen $CO_2$-Stromes. Das nicht in Action getretene Indol wird durch einen Dampfstrom entfernt und man behält in Lösung das Natriumsalz der β-Indolcarbonsäure, woraus das Derivat durch Behandeln mit Säure, Lösen in Natriumcarbonat,

---

[1]) Ann. Chem. 236, 141; 157.
[2]) Das. 236, 157.
[3]) Ber. 21, 672.
[4]) Ber. 23, 2296.

nochmaliges Abscheiden mit Säure, Lösen in Essigäther und Fällen mit Ligroïn isolirt wird. Den Schmelzpunkt fanden sie diesmal nach öfterem Umkrystallisiren nicht bei 214°, sondern bei 218°. 10,0 Grm. Indol ergaben 3,0 Grm. Rohsäure.

G. Ciamician und Magnanini[1]) hatten die früher mittelst Natrium und Kohlensäure dargestellte α-Methyl-β-Indolcarbonsäure (Methylketolcarbonsäure), sowie die β-Methyl-α-Indolcarbonsäure (Skatolcarbonsäure) einem sehr eingehenden Studium unterzogen. Es gelang G. Ciamician und C. Zatti[2]) ferner, die α- und β-Indolcarbonsäure direct aus dem α- und β-Methylketol durch Schmelzen mit KOH in 50 procent. Ausbeute an Rohsäure zu gewinnen; bald verbesserten sie dieses Verfahren und charakterisirten diese Carbonsäuren durch eine Reihe von Derivaten und durch bisher noch unbekannte Reactionen. Diese beiden Autoren hatten auch mit Kaliumpermanganat Oxydationsversuche angestellt, und zwar mit dem acetylirten Methylketol, Versuche, die zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure führten, einen Körper, den auch O. Jackson[3]) erhielt, als er α-Methylketol mit alkalischer Permanganatlösung zu oxydiren versuchte. Ein gleichfalls günstiges Resultat erhielten G. Ciamician und Magnanini, als sie das Acetylmethylketol der Kalischmelze unterwarfen, wobei unter Abspaltung der Acetylgruppe der Indolring erhalten blieb und α-Indolcarbonsäure resultirte.

Schliesslich sei noch eine Indoldicarbonsäure erwähnt, welche das eine Carboxyl im Benzolkern, und zwar in Metastellung zum Stickstoff und das andere Carboxyl im Pyrrolkern an dem mit N verbundenen C-Atom enthält. Diesen interessanten Körper darzustellen, gelang A. Roder[4]) durch Verseifung von Indoldicarbonsäuremonoäthylester mit 25 procentiger Kalilauge und durch Ansäuern des Filtrates.

Im Anschluss an diese theoretisch ebenso interessanten, als theils praktisch werthvollen Versuche wurden nun Oxydationsversuche vorgenommen mit verdünnter Salpetersäure und mit alkalischer Ferricyanidlösung.

---

[1]) Ber. 21, 1926.
[2]) Ber. 21, 1929.
[3]) Ber. 14, 885.
[4]) Ann. Chem. 236, 170.

Es wurden 3,0 Grm. α-Methylketol mit etwa 100,0 Grm. reiner 20 procent. Salpetersäure unter Zusatz von etwas Harnstoff, um die Bildung von Nitrosoderivaten zu verhüten, einige Stunden lang am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten. Die anfangs hellbraune Lösung wurde bald dunkelrothbraun und undurchsichtig, an der Oberfläche schied sich ein fast schwarzes Oel ab, welches sich gegen Ende der Operation zu Boden setzte. Nach vierstündigem Kochen wurde stark abgekühlt und die Mutterlauge (A) von der abgeschiedenen braunen, amorphen Masse (B) abgesaugt. Das Filtrat, resp. die Mutterlauge (A) wurde mit überschüssigem Ammoniak stark geschüttelt und 12 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Es war weder eine Veränderung der Farbe, noch eine Abscheidung eingetreten. Der schwarzbraune, amorphe Rückstand (B) ergab nach den verschiedensten Reinigungs- resp. Fällungsversuchen mit Alkohol, Wasser, Aether, Aceton und Petroläther schliesslich einen amorphen, hellbraunen Körper in ganz geringer, für eine Analyse nicht ausreichender Menge vom Schmelzp. 108°. (Indolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 201°). Es lag also ein wenig verändertes, verharztes Methylketol vor.

Mit Kaliumferricyanid wurde in alkalischer Lösung in folgender Weise gearbeitet. 4,0 Grm. Methylketol wurden mit etwa 20,0 Grm. fein geriebenem Kaliumferricyanid und ca. 100,0 Grm. stark kalihydrathaltigem 96 procent. Alkohol am Rückflusskühler eine Stunde im lang Sieden erhalten. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde das Erhitzen noch etwa 4 Stunden lang fortgesetzt und schliesslich die Flüssigkeit von dem pulverigen Bodensatz abfiltrirt. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure, die eine violettbraune Färbung und Abscheidung brauner Flocken verursachte, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Diese rothbraune Aetherlösung hinterliess nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat einen schmierigen, stark nach Ketol riechenden Rückstand.

## Nitrirungsversuche.

Während die umfangreiche Indollitteratur nur einen einzigen Darstellungsversuch eines kernsubstituirten Nitroderivates,

und zwar einer Dinitroverbindung[1]) des α-Methylketols aufweist und über Nitroderivate der methylirten Indole[2]) und des Indols selbst sehr spärliche Mittheilungen zu finden sind, wurden die Nitrosoderivate des Indols und seiner methylirten Abkömmlinge durch E. Fischer, O. Jackson und andere Forscher in grösserer Anzahl dargestellt und ihr chemisches Verhalten sehr eingehenden Untersuchungen unterworfen, welche sehr interessante Resultate ergaben.

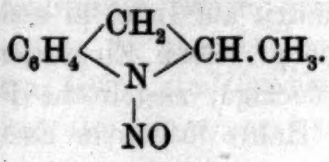
Das freie, höchst unbeständige Nitrosoindol isolirte Nencki[3]) aus dessen Nitrat, welches er durch Einwirkung von wenig rauchender Salpetersäure auf eine verdünnte, wässrige Indollösung als rothen Körper erhielt; aus demselben stellte er auch durch Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure das leicht zersetzliche salzsaure Nitrosoindol dar. Auch Zatti und Ferratini[4]) berichten von einem Nitrosoindol, welches sie eingehend studirten. Sie beobachteten bei Einwirkung von Natriumnitrit auf Indol in essigsaurer Lösung anfangs Dunkelrothfärbung. Beim Eingiessen dieser Lösung in Eiswasser trat eine flockige, ziegelrothe Fällung ein. Dieser Körper war fast zur Hälfte löslich in Essigäther, die andere Hälfte blieb ungelöst zurück als gelbliches Pulver. Dieses wurde in Aceton gelöst und mit Petroläther in Form kleiner, glänzender Kryställchen gefällt, die bei 170°—171° unter Zersetzung schmelzen. — 3,0 Grm. Indol = 1,3 Grm. Nitrosoindol.

α-Methylketol liefert nach längerem Einwirken von $HNO_2$ amorphes gelbes Nitroso-α-Methylketol[5]), während eine Lösung des Ketols in Eisessig durch Natriumnitrit[6]) dunkelroth gefärbt wird. α-Methylindol (Skatol) giebt, in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit[7]) behandelt, ebenfalls ein Nitrosoderivat, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. n-Methylindol zeigt die allmähliche Bildung eines dunkelrothen, flockigen Nieder-

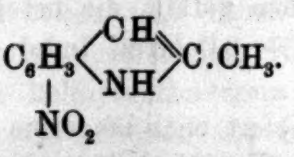
---

[1]) Ber. 23, Ref. 155.
[2]) Ber. 26, 1293.
[3]) Ber. 8, 722.
[4]) Ber. 23, 2299.
[5]) Ber. 14, 880 und 23, 2299.
[6]) Beilstein, 2. Aufl. 3, 729.
[7]) Desgl.

schlages, wenn eine wässrige Emulsion desselben tropfenweise mit rauchender Salpetersäure[1]) versetzt wird. E. Fischer[2]) hat die Nitrosoderivate der Indole resp. die daraus gebildeten Nitrosamine näher studirt und dabei eine gewisse Gesetzmässigkeit constatirt, nach der sich die Indole bei Nitrirungsversuchen mit $HNO_2$ verhalten. Er fand, dass nur die in der β- und der αβ-Stellung substituirten Indole wirkliche Nitrosamine zu liefern im Stande sind. Das μ-Methylindol[3]) und das αβ-Dimethylindol[4]) geben echte Nitrosoverbindungen, welche durch die Liebermann'sche Farbenreaction charakterisirt sind. — Amé Pictet[5]) und L. Duparc bestätigen diese Thesen; sie hatten Gelegenheit, ein Aethylindol auf Grund der genannten Gesetzmässigkeit sofort und sicher als β-Methylindol zu erkennen. Ein Nitrosohydromethylketol wurde durch O. Jackson[6]) dargestellt durch Behandlung von Hydromethylketol mit Natriumnitrit:



A. Mononitro-α-Methylketol,



Von einem Versuch, Nitromethylketol zu erhalten, berichten Bamberger und Sternitzki.[7]) Sie liessen p-Nitrophenylhydrazin einwirken auf Aceton, worin es sich unter Selbsterwärmen auflöste. Das Hydrazon wurde mit der 15 bis 20 fachen Menge Zinkchlorid im Oelbad auf 185° erhitzt; bald bildete sich eine schwarzbraune, homogene Schmelze, der

---

[1]) Beilstein, 2. Aufl. 3, 726.
[2]) Ber. 23, 2, 2299, und Ann. Chem. 236, 123.
[3]) Ann. Chem. 236, 140.
[4]) Ann. Chem. 236, 131.
[5]) Ber. 20, 3419.
[6]) Ber. 14, 884.
[7]) Ber. 26, 1307.

mittelst Dampfstrom ein hellgelbes Oel entzogen wurde. Dasselbe erstarrte in der Vorlage und wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 61° bis 62°. Ausser in Wasser sind sie leicht löslich in den üblichen Solventien. Das gesuchte Nitromethylketol lag nicht vor; der Natur dieser Substanz näher zu treten, war bei der minimalen Ausbeute — aus 10,0 Grm. Hydrazon = 0,5 Grm. — nicht möglich.

Es erschien zweckmässig, mit dem α-Methylketol Nitrirungsversuche unter den verschiedensten Bedingungen anzustellen. Wider Erwarten wurden bei diesen Versuchen höchst complicirte und schwer isolirbare Produkte neben starken Verharzungen erzielt, viele Versuche verliefen resultatlos. Doch gelang es, nach Ermittelung geeigneter, complicirter Reinigungsverfahrungen, das reine Mononitro-α-Methylketol in wohlausgebildeter Krystallform, allerdings in geringer Ausbeute, zu erhalten. — Dagegen bot die Darstellung des Dinitroderivates gar keine Schwierigkeiten. — Zunächst soll von der am besten verlaufenden Darstellungsmethode berichtet werden.

a) Versuch mit concentrirter $H_2SO_4$ und $HNO_3$ (100%)[1].

5,2 Grm. Ketol und etwa 0,05 Grm. Harnstoff wurden in 25 Ccm. concentrirter $H_2SO_4$ unter starker Kühlung gelöst und dieser Lösung eine Mischung von 2,8 Grm. „Patentsäure“[1] mit 25 Ccm. concentrirter $H_2SO_4$ mittelst Tropftrichter unter starkem Kühlen und Umschwenken zugegeben. Der geringe Zusatz von Harnstoff geschah, um etwa sich bildende salpetrige Säure zu zerstören und eine bessere Ausbeute zu erzielen. Die dunkelbraune, dicke Flüssigkeit wurde nach einer Stunde in viel kaltes Wasser, etwa 1,5 Kgrm., portionenweise unter Umschwenken und starkem Kühlen eingegossen. Der feinflockige, bräunlich gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und aus 60 procent. Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich braungelbe Krystallblättchen ab, die nach dem Trocknen auf einem Thonteller keine Spur von Ketolgeruch

[1]) Patentsäure der Firma Valentiner & Schwarz mit 100% $HNO_3$-Gehalt.

zeigten. Die Ausbeute betrug 3,4 Grm.; Schmelzpunkt 163°. Auf dem Platinblech verbrannte eine Probe unter Verpuffung ohne Rückstand. Die Reinigung des Rohproduktes geschah durch wiederholtes Auskochen mit Aether, Fällen der verharzten Beimengung mit Petroläther, Abdestilliren des Aethers und Eindampfen des Restes auf dem Wasserbad. Dieser Rückstand bestand aus gelbrothen Krystallnädelchen, die in wenig Aether gelöst und nach Zusatz von Thierkohle etwa eine halbe Stunde lang bei Siedetemperatur erhitzt wurden. Das dunkelgelbe Filtrat wurde nach theilweisem Abdestilliren des Aethers nochmals mit Petroläther versetzt, um die letzten Reste der Verunreinigung zu entfernen. Die braunen Flocken wurden abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad verdunstet. Der nun verbleibende Rückstand betrug 1,3 Grm.

Das Mononitro-α-Methylketol stellt derbe, goldgelbe, kurze Prismen dar mit dem Schmelzp. 170°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Ligroïn und Petroläther, schwer löslich in heissem Wasser, in Benzol und Xylol, leicht löslich in den Alkoholen, in Aether, Aceton und in Chloroform. In kalter Salpetersäure ist es fast unlöslich, beim Erhitzen leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich goldgelbe Flocken ab.

0,1308 Grm. lieferten 0,2944 Grm. $CO_2$ und 0,0587 Grm. $H_2O$.
0,1136 Grm. lieferten bei 11° und 767 Mm. B. 15,00 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_9H_8N_2O_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 61,36 | 61,38 % |
| H = 4,54 | 4,98 „ |
| N = 15,91 | 15,88 „. |

### b) Versuch mit concentrirter $H_2SO_4$ und $NaNO_3$.

1,30 Grm. Ketol wurden in 15,00 Grm. concentrirter Schwefelsäure, worin 0,85 Grm. Natriumnitrat gelöst waren, eingetragen. Nach vierstündiger Einwirkung wurde diese blanke schwarze Flüssigkeit unter starker Kühlung und Umschwenken allmählich in etwa 200,0 Grm. Wasser eingetragen. Es schieden sich braungelbe Flocken ab, die nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen mit viel Benzol wiederholt ausgekocht wurden. Das Filtrat war stark gebräunt, es wurde am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang unter Zusatz von etwas Blutkohle gekocht. Das Filtrat hinterliess nach dem Ab-

destilliren des Benzols bräunlich gelbe Mikrokrystalle vom Schmelzp. 167°, — aber in sehr geringer Menge.

Demnach wurde der Versuch mit grösseren Gewichtsmengen wiederholt — und zwar in gleicher Ausführung — mit 13,0 Grm. Ketol, 150,0 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 9,0 Grm. Natriumnitrat. Diesmal wurde die Einwirkungsdauer auf 14 Stunden ausgedehnt. Das Resultat war folgendes: Einmal ein stark verharztes, etwa 90% des angewandten Ketols betragendes, in Benzol unlösliches Produkt vom Schmelzp. 216°, aus dem ein Nitrokörper nicht isolirt werden konnte. Ferner röthlich gelbe, rhombische, aus dem Benzolauszug erhaltene Krystalle mit dem Schmelzp. 163°, in sehr geringer, zu einer Analyse nicht ausreichender Menge.

Aus diesen negativen Resultaten wurde der Schluss gezogen, dass die Ermittelung der richtigen Zeitdauer der Einwirkung des Nitrirungsgemisches von grösster Bedeutung für eine relativ gute Ausbeute und möglichste Verminderung der verharzten Nebenprodukte ist. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wurde nochmals ein Nitrirungsversuch mit 2,6 Grm. Ketol, 50 Ccm. concentrirter Schwefelsäure und 1,8 Grm. Natriumnitrat ausgeführt. Um das Fortschreiten des Nitrirungsprocesses zu controlliren, wurden zeitweilig Proben mit Wasser gefällt und die Schmelzpunkte der Niederschläge bestimmt. Nach einstündiger Einwirkung wurde ein schmutzigbrauner Körper mit dem Schmelzp. 96°, nach zweistündiger ein hellbrauner Niederschlag mit dem Schmelzp. 99° und nach dreistündiger Einwirkung ein solcher mit dem Schmelzp. 104° gewonnen. Nach vierstündiger Einwirkung wurde der ganze Ansatz in der bekannten Weise mit Wasser gefällt. Die Fällung stellte gleichmässige, hellbraune, schwere, auf Platinblech unter Verpuffung ohne Rückstand verbrennende Flocken dar; Schwefel war nicht nachweisbar. Dieser Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und das citronengelbe Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess dasselbe einen braunen, amorphen Rückstand mit dem Schmelzp. 143°, aus welchem durch Behandeln mit Benzol und Petroläther ein hellbrauner, krystallinischer Körper mit dem Schmelzp. 146° in sehr geringer Menge isolirt wurde. — Der in Wasser unlösliche, nur um wenige Gramm verminderte Rückstand wurde

mit Sand fein zerrieben und nach völligem Trocknen mit Benzol wiederholt ausgekocht. Es gelang, aus dem Benzolauszug durch ein complicirtes Reinigungsverfahren röthlichgelbe Krystalle mit dem Schmelzp. 170° zu erhalten, aber in so geringer Ausbeute, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrat waren noch 3 Nitrirungsversuche angestellt worden, von denen zwei resultatlos verliefen, während der eine Versuch, bei welchem, — wie bei Versuch „a" — mit Aether als Lösungsmittel und mit Petroläther als Fällungsmittel der verharzten Produkte gearbeitet wurde, zu reinem Mononitroderivat in relativ guter Ausbeute führte. Dieser Versuch wurde in nachstehender Weise ausgeführt.

4,0 Grm. Ketol wurden in eine Lösung von 2,6 Grm. Natriumnitrit in 30,0 Grm. concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nach vierstündiger Einwirkung wurde gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Das bräunlichgelbe Rohprodukt wurde mit Sand verrieben und mit Aether am Rückflusskühler vollständig extrahirt, die vereinigten Aetherfiltrate nach Abdestilliren der grössten Aethermenge mit viel Petroläther versetzt, wodurch die verharzten Antheile ausgefällt wurden. Das Filtrat wurde nun auf etwa 50 Ccm. verdampft und nochmals Petroläther hinzugefügt, worauf noch wenige braune Flocken abgeschieden wurden. Schliesslich wurde das Filtrat auf dem Wasserbad verdunstet, es hinterliess 1,1 Grm. grünlichgelbe, schwach nach Ketol riechende Mikrokrystalle, die auf einem Thonteller der Temperatur von etwa 80° ausgesetzt wurden, behufs Aufsaugung der noch anhaftenden Spuren von Ketol. Durch Umkrystallisiren aus siedendem 50 procent. Alkohol wurde der Körper rein gewonnen in Form kleiner, goldgelber Prismen mit dem Schmelzp. 170°.

0,1682 Grm. lieferten 0,3761 Grm. $CO_2$ und 0,0746 Grm. $H_2O$.
0,1517 Grm. lieferten bei 13° und 748,50 Mm. B. 21,05 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_9H_8N_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 61,36 | 60,99 % |
| H = 4,54 | 4,92 „ |
| N = 15,91 | 16,15 „. |

Es wurde noch eine Reihe anderer Nitrirungsversuche ausgeführt; die meist negativen Resultate derselben sprechen alle dafür, dass das α-Methylketol die Bildung eines Mononitroderivates schwer eingeht. Bei vorsichtiger Nitrirung wird es kaum verändert, aber schon bei einigermaassen starker Einwirkung wird das Ketol zum grössten Theil verharzt, zuweilen tritt auch Bildung des Dinitroderivates ein. In aller Kürze mag noch von dem Verlauf einiger Versuche berichtet werden, um zu zeigen, dass diese Reaction in umfangreicher Weise studirt wurde.

### c) Versuch mit concentrirter $HNO_3$ (spec. Gew. 1,38) in der Kälte.

1,0 Grm. Methylketol wurde in 50,0 Grm. dieser Säure eingetragen und unter häufigem Umschütteln 12 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen; inzwischen hatte die Lösung eine schwarzbraune Farbe angenommen. Complicirte Reinigungsversuche führten zu zwei Körpern vom Schmelzpunkt 53° bezw. 56°. Nach dieser Methode war also das α-Methylketol fast gar nicht angegriffen worden.

### d) Versuch mit concentrirter und mit rauchender $HNO_3$.

Um eine etwas stärkere Reaction zu erzielen, wurden 0,5 Grm. Ketol in eine Mischung von 10,0 Grm. concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,38) und 1 Ccm. rauchender Säure (spec. Gew. 1,50) unter Kühlung eingetragen. Nach einer halben Stunde konnte in einer Probe α-Methylketol wieder erkannt werden. Nach 20stündiger Einwirkung wurde ein Körper mit dem Schmelzp. 268° in Form hellbrauner Blättchen isolirt — vermuthlich ein Dinitroderivat. Um die nitrirende Wirkung etwas abzuschwächen, wurde beim nächsten Versuch in Essigsäure gearbeitet.

### e) Versuch mit rauchender $HNO_3$ in Eisessig.

Die Nitrirung erfolgte mit 0,5 Grm. Ketol, in circa 10,0 Grm. Eisessig gelöst, unter allmählichem Zusatz von 1 Ccm. rauchender Salpetersäure. Nach sechsstündigem Stehen in der Kälte war das Ketol nicht verändert worden.

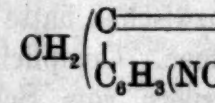
### f) Versuch mit $HNO_3$ (100%) in Eisessig.

Die berechneten Mengen Ketol (2,0 Grm.) und Patentsäure (0,9 Grm.) wurden in 10,0 Grm. Eisessig der Reaction ausgesetzt und das Gemisch innerhalb 4 Tage mehrmals controllirt. An allen 4 Tagen schwankten die Schmelzpunkte der aus Proben gefällten Körper zwischen 40° und 54°. Wurde dagegen der Ansatz am letzten Tag einer ganz gelinden Erwärmung ausgesetzt, so stieg plötzlich der Schmelzpunkt des isolirten Körpers auf 288°.

Um das Mononitro-α-Methylketol näher zu charakterisiren, wurden die zwei nachstehenden Condensationen ausgeführt.

### Condensation mit Formaldehyd.

### Methylen-di-Mononitro-α-Methylketol.



1,0 Grm. Mononitro-α-Methylketol wurde in absolutem Alkohol kalt gelöst und mit Formaldehydlösung im geringen Ueberschuss eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte hatten sich, unterstützt durch Reiben an der inneren Gefässwand mit einem Glasstab, mikroskopisch kleine, citronengelbe, hexagonale Krystalltafeln abgeschieden, die abgesaugt, ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet wurden. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde das reine Präparat erhalten.

Das Methylen-di-Mononitro-α-Methylketol stellt ein goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 131° dar. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nadeln aus. In Eisessig ist es leicht löslich; concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte schwer, ebenso concentrirte Salpetersäure. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol ist es sehr leicht löslich, aus diesen Lösungen wird es durch Petroläther in Form hellgelber Flocken gefällt. In Aether ist es schwer löslich.

0,2383 Grm. gaben 0,5468 Grm. $CO_2$ und 0,1018 Grm. $H_2O$.
0,1661 Grm. gaben bei 9,5° und 765 Mm. B. 21,50 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{19}H_{16}N_4O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 62,64 | 62,57 % |
| H = 4,39 | 4,70 „ |
| N = 15,39 | 15,62 „. |

Die Condensation fand demnach statt, analog der des α-Methylketols mit Aldehyden, durch Vereinigung eines Moleküls Formaldehyd mit zwei Molekülen Mononitro-α-Methylketol unter Austritt eines Moleküls Wasser.

### Condensation mit Benzaldehyd.

### Benzyliden-di-Mononitro-α-Methylketol.

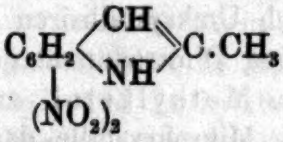
Es wurde 1,0 Grm. Mononitro-α-Methylketol in 1,0 Grm. Benzaldehyd gelöst und 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten bildete das Produkt eine dickflüssige, braune Masse, die beim Reiben mit einem Glasstab sofort erstarrte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem 90 procent. Alkohol wurde der reine Körper gewonnen.

Das Benzyliden-di-Mononitro-α-Methylketol bildet gelbe Mikrokrystalle vom Schmelzp. 291°. Es ist unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther. In concentrirter Salzsäure und concentrirter Salpetersäure ist es selbst beim Erhitzen fast unlöslich. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol ist es leicht, bezw. ziemlich leicht löslich, durch Petroläther aus solcher Lösung fällbar.

0,1918 Grm. lieferten 0,4773 Grm. $CO_2$ und 0,0845 Grm. $H_2O$.
0,1429 Grm. lieferten bei 11° und 752 Mm. B. 15,15 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{26}H_{20}N_4O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 68,17 | 67,82 % |
| H = 5,54 | 4,89 „ |
| N = 12,75 | 12,51 „. |

### B. Dinitro-α-Methylketol,



C. Zatti[1]) berichtet in Kürze von einem Dinitro-α-Methylketol, welches er durch Eintragen von α-Methylketol

[1]) Ber. 23, Ref. 155.

in kalte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 in einer krystallinischen und einer amorphen Modification erhielt. Der krystallinische Körper, aus alkoholischer Lösung von Zatti erhalten, stellt gelbe Nadeln dar, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen, in Wasser, Benzol und Chloroform wenig, in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich sind und schwach saure Reaction besitzen. Zatti sagt ferner, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1,47 Methylketol nur langsam angreift, und dass er beim Erwärmen ein Produkt erhielt, welches amorph ist und welches etwas andere Lösungsverhältnisse zeigt, als die krystallinische Modification. Analytische Belege, sowie Schmelzpunkt sind in dem vorliegenden deutschen Referat nicht angegeben, dagegen ist in demselben gesagt, dass C. Zatti über Constitutions-, Oxydations- und Reductionsversuche später weitere Mittheilungen machen werde. Derartige Mittheilungen konnten in der Litteratur nicht aufgefunden werden.

Zu einem reinen, leicht charakterisirbaren Dinitro-α-Methylketol gelangte ich nach folgendem Verfahren.

15,0 Grm. α-Methylketol wurden in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,38) unter Umrühren bis zum Beginn einer Reaction schwach erwärmt. Nach Beendigung einer stürmischen $NO_2$-Entwicklung schied sich ein gelbrother Körper (A) ab, der sofort auf einem Asbestfilter abgesaugt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde. Im Filtrat (B) trat durch den grossen Wasserüberschuss nochmals Fällung eines röthlichgelben Körpers ein, vermischt mit viel braunem, verharztem Produkt.

Die Reinigung des gelbrothen Niederschlages (A) geschah zunächst durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und nochmalige Fällung mit Salpetersäure, Absaugen, Auswaschen und Trocknen. Der Schmelzpunkt war jetzt 260°, die Ausbeute betrug 9,0 Grm. Durch Umkrystallisiren aus heissem 50 proc. Alkohol wurde das reine Dinitroderivat gewonnen.

Das Dinitro-α-Methylketol stellt bräunlichgelbe, sammetartig glänzende Mikrokrystalle dar mit dem Schmelzpunkt 268°. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Diese neutral reagirende, wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht ver-

ändert, durch Salzsäure nach einigem Stehen gelblich weiss gefällt. Es löst sich leicht in Alkohol, auch in Eisessig, aus diesen Lösungen wird es durch Wasser in Form hellgelber Flocken gefällt. Auch in Chloroform ist es leicht löslich, Petroläther scheidet gelblichweisse Flocken ab. Schwer löslich ist es in Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroïn und Petroläther, — schwer in Aether.

0,1372 Grm. gaben 0,2464 Grm. $CO_2$ und 0,0442 Grm. $H_2O$.
0,1495 Grm. gaben bei 12° und 764 Mm. B. 23,80 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_9H_7N_3O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 48,87 | 48,98 % |
| H = 3,16 | 3,57 „ |
| N = 19,00 | 18,99 „. |

Demnach liegt das erwartete Dinitro-α-Methylketol vor, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat.

$$C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>C.CH_3 + \begin{matrix}NO_2.OH\\NO_2.OH\end{matrix} =$$

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>C.CH_3 + 2H_2O.$$

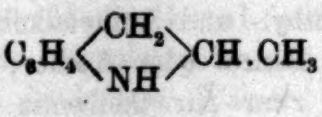
In dem Filtrat (B) hatte sich ausser den schon erwähnten braunen Abscheidungen nach eintägigem Stehen eine grosse Menge einer braunen, schmierigen Masse abgesetzt. Die gesammte Abscheidung stellte nach dem Absaugen und Auswaschen eine schwammige, braune Masse dar. Dieselbe wurde nach dem Trocknen unter Zusatz von etwas Sand fein zerrieben, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt als dunkelrothbrauner Niederschlag. Derselbe wurde aus siedendem 90 procent. Alkohol umkrystallisirt; nach starker Kühlung schied er sich in Form brauner, amorpher Flocken wieder ab, — Schmelzp. 292°. Dieser Körper zeigte ein ganz unerwartetes Verhalten gegen Lösungsmittel. Er war kaum löslich in heissem Benzol, Xylol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn und Petroläther, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, aus diesen Lösungen nicht durch Benzol oder Aether, sondern nur durch Petroläther — und zwar nur theilweise — fällbar. Dieses eigenthümliche Verhalten spricht sehr dafür, dass eine fast völlige Verharzung vorlag. Als die einzig brauchbare Reini-

gungsmethode erwies sich die Lösung in wenig absolutem Alkohol und Fällung mit viel Petroläther. Es resultirte ein brauner, amorpher Körper, aber in so minimaler Ausbeute, dass eine Analyse nicht angefertigt werden konnte. Schmelzpunkt 277°—278°. — Vielleicht dürfte dieses amorphe Dinitroderivat mit dem von C. Zatti erwähnten Körper identisch sein.

## Reductionsversuche.

Das Indol sowohl, wie seine Methylderivate sind von mehreren Autoren schon in verschiedener Weise der Wirkung reducirender Agentien ausgesetzt worden. Die Litteratur ist reich an Angaben über hydrirte Produkte, Amidohydroderivate und Nitrosamine, auch wurde durch Kuppelung ein Methylketolazobenzol und daraus ein Amidomethylketol gewonnen. Dagegen ist ein kernsubstituirtes Amido-α-Methylketol bisher noch nicht dargestellt worden.

Zahlreiche Hydrirungsversuche mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure wurden durch Wenzing[1]) ausgeführt. Er gelangte auf diesem Wege zu den entsprechenden Derivaten aller drei methylirten Indole, also Hydromethylketol, — welches auch Jackson[2]) darstellte, — Hydroskatol und Hydro-n-Methylindol. Die beiden ersteren geben Nitrosamine, welche durch Zinkstaub und Eisessig in die entsprechenden Hydrazine leicht überführbar sind. O. R. Jackson[3]) versuchte auch durch Behandeln von Methylketol mit Natriumamalgam ein hydrirtes Produkt zu erhalten; er konnte nur constatiren, dass sich das Ketol nicht verändert. Dagegen gewann er Hydromethylketol durch Kochen von Ketol mit Zinn und Salzsäure. Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation im Dampfstrom, wobei die Base leicht überging als ein farbloses, schweres Oel von stechendem, an Piperidin erinnernden Geruch. Zur Charakteristik des Hydromethylketols, welchem die Formel

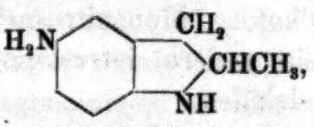


---

[1]) Ann. Chem. 239, 239.
[2]) Ber. 14, 883. [3]) Ber. 14, 883.

zukommt, stellte er Acetylhydromethylketol und Nitrosohydromethylketol dar. Bamberger und Zumbro[1]), wie auch Sternitzki[2]), machten diesen Körper, den sie auch Dihydromethylketol nennen, zum Gegenstand eingehendster Untersuchungen, um nachzuweisen, dass diese sehr interessante Base in ihrem Chemismus sich von den Hydrochinolinen nicht wesentlich unterscheidet. Sie constatirten, dass das Hydromethylketol dem vierfach hydrirten Chinolin (bezw. Chinaldin) so überraschend ähnlich ist, wie es zwei benachbarte Glieder einer homologen Reihe nur sein können.[3])

Genannte Autoren stellten auch aus dem Hydromethylketol ein Diazoamidohydromethylketol dar, die Hydromethylketol-p-Azobenzolsulfosäure und p-Amidohydromethylketol,




ein kernsubstituirtes Amidoderivat, welches durch Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Hydromethylketol in salzsaurer Lösung sich bildete. Bei dieser Operation wurden als Zwischenprodukte ein violetter und ein grüner Farbstoff erhalten, daraus wurde durch Erhitzen mit $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung, Uebersättigen der erkalteten Lösung mit Natronlauge und wiederholtes Ausschütteln mit Aether die Base isolirt. Die nach dem Verdunsten der Aetherlösung zurückbleibenden, grau gefärbten Kryställchen wurden aus Benzol umkrystallisirt und stellen dann völlig weisse, glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 93,5° dar. Im unreinen Zustand ist dieser Amidokörper ziemlich unbeständig, er zersetzt sich bald unter Bildung schwarzer, theeriger Produkte, daher müssen alle diese Operationen möglichst rasch ausgeführt werden.

Alle diese Versuche, bezw. deren Resultate, verglichen mit den analogen Chinolinderivaten, hatten ein ebenso interessantes als wichtiges Ergebniss, so dass der Satz aufgestellt werden konnte, dass die Zahl der Ringglieder vollständig hydrirter Systeme — also die Grösse des Ringes — ohne wesentliche Bedeutung für den Chemismus des Moleküls ist, —

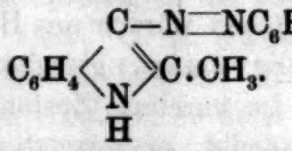
---

[1]) Ber. 26, 1285. [2]) Ber. 26, 1291.
[3]) Ber. 24, 1897, 4.

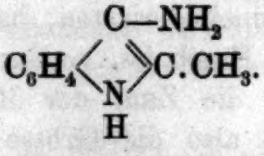
wenigstens in den vorliegenden Fällen. Es ist dies ein Resultat, welches im Hinblick darauf Beachtung verdient, dass die nicht hydrirten Systeme von verschiedener Ringgrösse, wie z. B. Indol und Chinolin, bekanntlich Unterschiede tief greifendster Art erkennen lassen. Durch den Process der Hydrirung werden eben Repräsentanten weit auseinander liegender Körperklassen in ein und dieselbe Kategorie eingereiht: Indol und Chinolin werden beide durch Wasserstoffaufnahme zu alicyklisch alkylirten Anilinen.

Dieses Thema wurde durch Bamberger und Sternitzki in sehr erfolgreicher Weise noch weiter bearbeitet. Sie isolirten und charakterisirten durch sehr exacte Versuche ein p-Nitrodihydromethylketol, Dinitrosodihydromethylketol, N-Methyldihydromethylketol, Mononitro-n-Methyldihydromethylketol und noch viele andere interessante Körper mit sehr complicirten Ringmolekülen.

Ueber Azo- und Amidoderivate arbeitete Philipp Wagner.[1]) Er diazotirte Anilin mit Natriumnitrit, fügte Natriumacetat in concentrirter Lösung zu und trug in die gut gekühlte Flüssigkeit eine alkoholische Ketollösung ein. Sofort bildete sich ein dunkelgelber Azokörper, der durch Eingiessen in viel kaltes Wasser sich als flockiger, hellgelber Niederschlag abschied in 90—95 procent. Ausbeute mit dem Schmelzp. 115° Er wurde identificirt als α-Methylketolazobenzol:



Durch nascirenden Wasserstoff wird es, gerade wie die einfachen Azoverbindungen, gespalten in Anilin und Amidomethylketol:



Hierbei wurde die Reactionsflüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation verdampft; beim Abkühlen schied

[1]) Ann. Chem. 242, 383.

sich das schön krystallisirende salzsaure Amidomethylketol aus. Aus diesem wurde die Base mittelst Ammoniak in Form glänzender, farbloser Blättchen isolirt, die sich an der Luft bald rosa färben. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn; Schmelzp. 112°. Wagner stellte mit diesem Körper sehr interessante Versuche an. Wurde derselbe mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so zeigte die Flüssigkeit sehr bald die Fichtenspahnreaction des Indols. Bei andauernder Reduction verschwand diese Reaction und aus der sauren Flüssigkeit wurde durch Uebersättigen mit Kalihydrat und Destillation mit Wasserdampf neben Ammoniak nur Hydromethylketol gewonnen. Diese Spaltung ist der Beweis für die oben angenommene Formel des Amidoketols; denn, wäre das Amidradical mit dem Benzolkern verbunden, so würde es schwerlich durch Wasserstoff so leicht herausgenommen werden.

An diese Hydrirungs- und Reductionsversuche anschliessend, wurde durch zahlreiche Versuche das Verhalten des Mononitro-α-Methylketols gegen die verschiedensten reducirend wirkenden Agentien in alkalischer wie auch in saurer Lösung studirt. Alle diese Versuche ergaben eine sehr geringe Reactionsfähigkeit des Mononitro-α-Methylketols, obwohl unter den verschiedensten Bedingungen bezüglich Concentration und Einwirkungsdauer und auch unter Beachtung von bei ähnlichen Körpern mit Erfolg angewandten Reductionsmethoden gearbeitet worden war. Schliesslich gelang es doch, kernsubstituirtes α-Amidoketol, allerdings in wenig guter Ausbeute, zu erhalten; durch einige Derivate wurde es näher charakterisirt.

Nachstehend seien in Kürze einige der zahlreichen Versuche dargelegt, während von der Methode, die (mit relativ guter Ausbeute) zu Amido-α-Methylketol führte, eingehend berichtet werden wird.

### I. Versuch der Darstellung des Azoxy-α-Methylketols.

Nach dem Verfahren von Klinger[1]) wurden 5,0 Grm. rohes Mononitro-α-Methylketol in eine Lösung von 2,0 Grm. Natrium in 25,0 Grm. Methylalkohol eingetragen. Die hell-

[1]) Ber. 15, 866.

braune, bald in Schwarzbraun übergehende Lösung, wurde zunächst zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, dann noch $^1/_4$ Stunde lang auf dem Asbestteller im gelinden Sieden erhalten. Eine Krystallabscheidung konnte nicht beobachtet werden. Der Alkohol wurde abdestillirt und zu dem dicken, schwarzbraunen, noch warmen Rückstand unter starkem Umschwenken etwa 1 Liter kaltes Wasser gegeben. Sofort trat eine hellbraune, gleichmässige, feinflockige Abscheidung ein, die abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Schmelzp. 148°. Ausbeute: 4,3 Grm. Es wurde nun versucht, einen Azoxykörper zu isoliren, und zwar durch Auskochen des Rohproduktes mit Wasser, durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther. Schliesslich wurde ein Körper von der Farbe und der Krystallform des Mononitro-α-Methylketols erhalten. Schmelzp. 168°. Eine Probe verbrannte auf dem Platinblech ohne Rückstand unter Verpuffung. Demnach war das Ausgangsmaterial kaum verändert worden.

## II. Versuch zur Darstellung des Azo-α-Methylketols.

2,0 Grm. rohes Mononitroketol wurden in kaltem absoluten Alkohol gelöst und 2,0 Grm. Natriumschnitzel portionenweise unter zeitweiliger Kühlung des Kölbchens zugegeben. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nach vollendeter Auflösung des Natriums in die etwa fünffache Menge kalten Wassers gegossen. Sofort trat eine flockige, anfangs braune, bald in Gelb übergehende Fällung ein, die sich nach einigem Stehen über einer braunen Flüssigkeit zusammenballte und dann gut abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 1,4 Grm.; Schmelzp. 166°. Das Rohprodukt wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht und die vereinten (zum grössten Theil) durch Destillation des Benzols concentrirten Benzolauszüge mit viel Petroläther versetzt. Dadurch entstand eine citronengelbe, krystallinische Abscheidung mit dem Schmelzpunkt 167°, die aus 80 procent. Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen wurde.

0,2716 Grm. ergaben 0,6135 Grm. $CO_2$ und 0,1179 Grm. $H_2O$.
0,1583 Grm. ergaben bei 12° und 760 Mm. B. 21,55 Ccm. N.

| Gefunden: | Berechnet auf Mononitro- $C_9H_8N_2O_2$: | Azoxy- $C_{18}H_{16}N_4O$: |
|---|---|---|
| C = 61,61 | 61,36 | 71,05 % |
| H = 4,82 | 4,54 | 5,26 „ |
| N = 16,46 | 15,91 | 18,42 „. |

| Azo- $C_{18}H_{16}N_4$: | Hydrazo- $C_{18}H_{18}N_4$: | Dihydro-Mononitro- $C_9H_{10}N_2O_2$: |
|---|---|---|
| N = 75,00 | 74,48 | 60,68 % |
| H = 5,56 | 6,21 | 5,12 „ |
| N = 19,44 | 19,31 | 15,72 „. |

Auch lag der Gedanke nicht fern, dass bei der Reduction ein Dihydromononitroderivat entstanden sein könnte, von der Formel:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}CH.CH_3.$$

Die vorstehende Zusammenstellung beweist jedoch, dass ein kaum verändertes Mononitro-α-Methylketol vorlag.

Noch 3 andere Reduktionsversuche, mit Natriumamalgam ausgeführt, bewiesen gleichfalls die Beständigkeit des Nitroketols. In allen 3 Fällen resultirte wenig verändertes Nitroketol.

### III. Versuch zur Darstellung von Amido-α-Methylketol.

#### a) Mit alkoholischem Schwefelammon.

Diese Methode wurde einmal von Nencki[1]) mit Erfolg angewandt, er gelangte damit von salpetersaurem Nitrosoindol zu Hydrazoindol, einem in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 140° schmelzenden Indolderivat.

Mit frisch dargestelltem concentrirten alkoholischen Schwefelammon wurden 3 Einschlussversuche in folgender Weise ausgeführt.

Bei dem ersten wurden 0,5 Grm. rohes Mononitroketol mit 10,0 Grm. Schwefelammon 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen entwich Ammoniak ohne Druck. Die braune Flüssigkeit wurde eingedampft und mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen. Im Filtrat wurden mit NaOH braune Flocken gefällt, die nach dem Absaugen und Trocknen heiss

[1]) Beilstein, organ. Chemie, 2. Aufl., 3, 726.

in Aether-Alkohol (1 : 2) gelöst wurden. Der sehr geringe Verdunstungsrückstand zeigte dem Schmelzp. 98°, bei weiteren Reinigungsversuchen ergab er theils schmierige, theils stark verharzte Produkte.

Beim zweiten Versuch wurde 1,0 Grm. rohes Mononitroketol mit 20,0 Grm. Schwefelammon 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Von der dunkelbraunen Flüssigkeit wurden in einem Fractionirkölbchen auf einem Wasserbad die flüssigen Antheile abdestillirt. Das Destillat war anfangs klar und wurde bald durch S-Abscheidung trübe, es konnte ihm weder durch Fällungs- noch durch Extractionsmittel ein Körper entzogen werden. Der Destillationsrückstand wurde mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt, das Filtrat mit NaOH gefällt, die Fällung in heissem absoluten Alkohol gelöst, und diese Lösung mit Aether versetzt, wodurch eine dunkelbraune, flockige Fällung in minimaler Menge entstand. Dieselbe sinterte bei 128°—130° zusammen, bei 133° war sie geschmolzen.

Ein dritter Versuch wurde bei 130°—140° vorgenommen und jetzt 10 Stunden lang erhitzt. Das Rohprodukt wurde in ähnlicher noch complicirterer Weise gereinigt, es resultirte schliesslich aus einer Aetherlösung durch Zusatz von Petroläther ein hellgelber, amorpher Körper mit einem nicht glatten Schmelzpunkt bei etwa 157° in sehr geringer Ausbeute.

### b) Mit concentrirter Zinnchlorürlösung.

1,0 Grm. rohes Nitroketol wurde mit etwa 10,0 Grm. dieser Lösung (specifisches Gewicht 1,99) eine halbe Stunde lang im gelinden Sieden erhalten, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das Resultat war kaum verändertes Ausgangsprodukt. Ein zweiter Versuch mit längerer Einwirkungsdauer hatte ebenfalls negatives Resultat.

### c) Mit Zink und Salzsäure.

Bei diesen Versuchen wurde — wie bei den folgenden — von einem hochprocentigen Rohnitroketol, gewonnen durch mehrmaliges Umkrystalliren aus 80 procent. Alkohol, ausgegangen. Schmelzp. 164°—167°.

1,2 Grm. Mononitroketol wurden in wenig Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure und granulirtem Zink versetzt, auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt und unter bisweiligem Zusatz neuer Mengen Zink und Salzsäure, sowie von Alkohol behufs Lösung des Nitroketols, eine stürmische Wasserstoffentwicklung unterhalten. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit noch hellbraun gefärbt, weshalb diese Operation noch eine Stunde lang fortgesetzt wurde. Jetzt hatte die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen, eine Probe mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, färbte diesen violett. Hierauf wurde vom rückständigen Zink abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether so oft ausgeschüttelt, bis dieser schliesslich farblos blieb. Die vereinten Aetherauszüge wurden bis zur völligen Entfernung des Alkalis mit Wasser gewaschen, über frisch geglühtem Kaliumcarbonat mehrere Stunden lang getrocknet und abfiltrirt. Hierauf wurde der Aether völlig abdestillirt, er hinterliess einen schwarzen, glänzenden, geruchlosen Rückstand. Eine Probe, mit Formaldehyd auf einem Uhrglas verrieben, ergab eine weisse, flockige Condensation. Diese wurde in einer Spur Säure gelöst, das Filtrat mit überschüssigem Alkali versetzt; es entstand eine weisse, flockige Fällung. Ferner wurde eine Probe mit etwas Pyridin und Benzoylchlorid verrieben. Es entstand eine krümmliche Masse, die in etwas Säure gelöst wurde; durch überschüssige Natronlauge trat weisse, flockige Fällung ein. Die Vorprüfungen deuteten auf Gegenwart einer Amidoverbindung.

Die ganze schwarze Masse wurde hierauf in einem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben so lange mit Wasser ausgekocht, bis sie nur noch einen geringen, schwarzen, flockigen Rückstand hinterliess. Die vereinigten bräunlichgelben Filtrate wurden schwach alkalisch gemacht, wodurch sich sehr feine, leichte, grauviolette Flocken abschieden, die nach dem Trocknen bei 90°—100° ein graues Pulver von nur 0,02 Grm. Gewicht darstellten. Da die Vorprüfungen eine viel grössere Ausbeute erwarten liessen, war offenbar während des Auskochens eine starke Zersetzung eingetreten.

Es wurden nach dieser Methode noch 2 Versuche angestellt. Beide ergaben, vermuthlich in Folge von Zersetzung während der

verschiedenen Reinigungsprocesse, eine noch geringere Ausbeute.

### d) Mit Zinn und Salzsäure.

Es wurden 6,0 Grm. des hochprocentigen Nitromethylketols in gleicher Weise, wie bei den früheren Versuchen angegeben, 3 Stunden lang der reducirenden Wirkung des nascirenden Wasserstoffs, durch Zinn und Salzsäure erzeugt, ausgesetzt. Die durch überschüssiges Alkali entstandene Fällung wurde nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen mit siedendem Benzol extrahirt, unter wiederholtem Zerreiben der rückständigen Masse mit Sand. Das braunrothe Filtrat wurde auf dem Wasserbad bis auf einen geringen Rückstand durch Destillation vom Benzol befreit; beim Erkalten schieden sich kleine braune Krystallnadeln ab, die wiederholt aus Benzol umkrystallisirt wurden. Sie stellten nun dunkelgelbe feine Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 164° dar, ihre Menge genügte gerade zur Anfertigung einer Analyse.

0,1041 Grm. gaben 0,2225 Grm. $CO_2$ und 0,0503 Grm. $H_2O$.
0,0647 Grm. gaben bei 13° und 730 Mm. B. 8,50 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_9H_{10}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 73,97 | 58,29 % |
| H = 6,85 | 5,34 „ |
| N = 19,18 | 14,91 „. |

Diese Analyse bestätigt, dass die vorliegenden Krystalle keineswegs Amidoketol sein können, dass sie vielmehr als wenig verändertes Mononitroketol zu betrachten sind. Hierauf wurden die vereinigten Benzolmutterlaugen nach Verdünnen mit etwas Benzol mit Blutkohle noch eine Stunde lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Von dem gelben Filtrat wurde der grösste Theil des Benzols abdestillirt und der Rückstand mit viel Petroläther versetzt. Sofort trat eine reichliche Fällung weisser, zarter Flocken ein, die nach dem Abfiltriren nochmals in wenig Benzol gelöst und aus dieser Lösung mittelst Petroläther wieder gefällt wurden. Die Ausbeute betrug 1,7 Grm.

Das Amido-α-Methylketol stellt ein weisses, sehr leichtes, voluminöses Pulver dar mit dem Schmelzp. 137°. In

Wasser ist es schwer löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol; aus diesen Lösungen wird es durch Petroläther in Form weisser Flocken wieder gefällt.

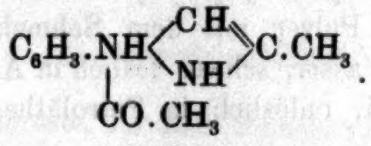
0,1186 Grm. ergaben 0,3208 Grm. $CO_2$ und 0,0716 Grm. $H_2O$.
0,1340 Grm. ergaben bei 12° und 758 Mm. B. 21,40 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_9H_{10}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 73,97 | 73,76 % |
| H = 6,85 | 6,60 „ |
| N = 19,18 | 18,90 „. |

Zur Charakterisirung dieses Körpers wurden folgende Derivate dargestellt, die sich alle leicht gewinnen liessen.

### Reaction mit Acetylchlorid.

### Acetylamido-α-Methylketol,



0,5 Grm. Amidoketol, mit einer Spur Alkohol angefeuchtet, wurde mit der berechneten Menge Acetylchlorid — in geringem Ueberschuss — auf einem Uhrglas verrieben und auf dem Wasserbad einige Stunden lang erhitzt. Es bildete sich eine dunkelbraune, glänzende, dicke Masse, die mit Wasser verdünnt, filtrirt wurde.

Durch Ammoniak wurden im Filtrat weisse, amorphe Flocken gefällt, die abgesaugt, ausgewaschen und auf einem Thonteller bei etwa 50° getrocknet wurden. Aus einer Lösung in wenig Benzol wurden sie durch Petroläther in Form eines flockigen, amorphen, weissen Niederschlages wieder gefällt.

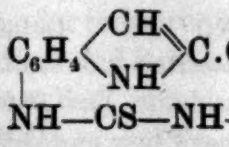
Das Acetylamido-α-Methylketol ist ein weisses, amorphes Pulver mit dem Schmelzp. 188°. Es ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol; aus diesen Lösungen wird es durch Petroläther und Ligroïn in weissen, amorphen Flocken gefällt.

0,0590 Grm. lieferten bei 12° und 750 Mm. B. 7,50 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{11}H_{12}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 14,89 | 14,88 %. |

### Reaction mit Phenylsenföl.

### α-Methylketylphenylthioharnstoff,



0,5 Grm. Amidoketol wurde mit etwas absolutem Alkohol angefeuchtet und mit etwas mehr als berechneter Menge Phenylsenföl versetzt, wodurch eine braune, bald dick werdende Masse entstand. Nach halbstündiger, in der Kälte erfolgter Einwirkung wurde das Rohprodukt in Aether gelöst und mit Petroläther der reine Körper gefällt.

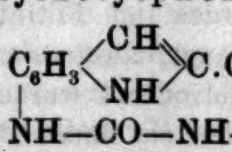
Der α-Methylketylphenylthioharnstoff ist ein weisses, amorphes Pulver mit dem Schmelzp. 162°. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Xylol, unlöslich in Petroläther, dagegen leicht löslich in Alkohol.

0,1015 Grm. Substanz lieferten bei 12,5° und 758 Mm. B. 12,90 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{16}H_{15}N_3S$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 14,95 | 15,01 %. |

### Reaction mit Phenylisocyanat.

### α-Methylketylphenylharnstoff,



0,5 Grm. Amidoketol wurde mit etwas Benzol verrieben und mit etwas mehr als berechneter Menge Carbanil versetzt. Bald wurde die Masse braun und dick. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde sie im Exsiccator eine halbe Stunde lang stehen gelassen, dann, nach Anwärmen, nach und nach mit Benzol versetzt. Es bildeten sich Flocken, die abgesaugt, mit etwas Benzol nachgespült und auf einem Thonteller getrocknet wurden. Hierauf wurden sie in heissem

Aether, dem etwa 10 % absoluter Alkohol zugesetzt war, gelöst und mittelst Petroläther der reine Körper gefällt.

Der $\alpha$-Methylketylphenylharnstoff ist ein weisser, amorpher Körper vom Schmelzp. 194°. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol, unlöslich in Petroläther.

0,1004 Grm. lieferten bei 12° und 759 Mm. B. 13,30 Ccm. N.

| Berechnet auf $C_{16}H_{18}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,85 | 15,71 %. |

Dresden, im Januar 1900.

---

# Zur Chemie des Chlorophylls: Ueber Phyllorubin[1]);

von

**L. Marchlewski.**

Das interessanteste, zur Zeit bekannte Derivat des Chlorophylls ist zweifelsohne das Phylloporphyrin, welches durch Erhitzen verschiedener näherer Abkömmlinge des Chlorophylls mit Alkali auf hohe Temperaturen erhalten wird. Die Farbe seiner neutralen Lösungen ist bekanntlich roth, während ein Zusatz von Säuren das Hervortreten eines violetten Stiches hervorruft. Das Spectrum des Phylloporphyrins zeichnet sich von denen anderer Chlorophyllderivate besonders dadurch aus, dass es kein Band in der rothen Region des Spectrums aufweist.

Im Laufe von Untersuchungen über Phyllocyanin gelang es mir, ein neues Derivat zu erhalten, dessen Lösungen in neutralen Lösungsmitteln ebenfalls roth gefärbt sind, während die in Säuren, wie in concentrirter Salzsäure, prächtig grün erscheinen. Das Spectrum dieses neuen Körpers, welchen ich Phyllorubin nennen möchte, unterscheidet sich wesentlich von dem des Phylloporphyrins. Unter anderen enthält es ein Band in der rothen Region des Spectrums, stellt also ein weniger

[1]) Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.

weit abgebautes Derivat des Chlorophylls dar, als Phylloporphyrin.

Obwohl es mir bisher nicht gelang, das Phyllorubin in krystallinischer Form zu erhalten, so möchte ich doch die bis jetzt erhaltenen Resultate hier kurz mittheilen, da die gesammelten Erfahrungen von Bedeutung zur Aufklärung von, vor einiger Zeit energisch verfochtenen Differenzen dienen können, zugleich aber auch die grosse Empfindlichkeit des Phyllocyanins Alkalien gegenüber aufs schlagenste beweisen. Bekanntlich wurde von E. Schunck und mir behauptet, dass Phylloporphyrin, wenn absolut rein dargestellt, kein Band in der rothen Region des Spectrums aufweist, und erklärten wir die entgegengesetzte Behauptung Tschirch's, dass die von diesem Forscher aus Alkachlorophyll dargestellte sogenannte Phyllopurpurinsäure in Wirklichkeit ein Gemisch von Phylloporphyrin und einem anderen Körper ist, eine Erklärung, die uns durchaus genügend erschien, indem wir nachweisen konnten, dass nicht genügend sorgfältig gereinigtes Phylloporphyrin ein gemischtes Spectrum besitzt, in welchem ausser den für das reine Produkt charakteristischen Bändern noch weitere, besonders auch eins im Roth zu beobachten ist. Welcher Körper hierbei aber in Frage kommen könnte, gelang uns damals nicht zu entscheiden und ist derselbe auch heute noch nicht sicher bekannt, falls Alkachlorophyll das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phylloporphyrins bildete. Für den Fall jedoch, dass Phyllocyanin für diesen Zweck benutzt wird, glaube ich den Beweis liefern zu können, dass jenes fragliche Produkt in dem Phyllorubin vorliegt. Die Darstellung desselben ist äusserst leicht und gelingt für Demonstrationszwecke in kurzer Zeit, bei Anwendung von sehr geringen Mengen Phyllocyanins.

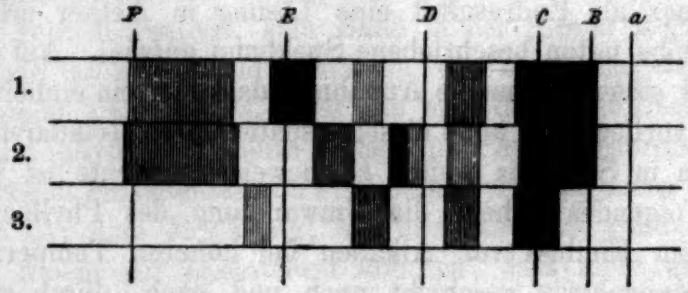
Als Ausgangsmaterial diente mir sorgfältig gereinigtes Phyllocyanin, welches besonders absolut frei von Phylloxanthin war. Dasselbe wurde in alkoholischem Kalihydrat gelöst, wobei die bekannte schmutzig olivgrüne Lösung resultirte. Dieselbe wird nun langsam auf dem Sandbade eingedampft. Sobald der Alkohol nahezu verdampft ist, erhält man eine halb flüssige grüne Masse, welche in Akohol gelöst eine rein rothbraune Farbe verursachen muss. Ist die Farbe grau bezw. olivgrün, so muss noch weiter erwärmt werden, wobei aber darauf zu achten ist,

dass die Masse niemals eine Kalischmelze im eigentlichen Sinne des Wortes vorstellen darf. Ist die oben genannte Probe zufriedenstellend ausgefallen, so spült man die Masse mit etwas Alkohol in einen Scheidetrichter, versetzt mit Wasser, säuert mit Essigsäure an und schüttelt mit Aether aus. Letzterer nimmt nun Phyllorubin mit braunrother Farbe auf. Die erhaltene Lösung zeigt ein sehr scharfes Spectrum, welches ganz verschieden von dem des Phyllocyanins und des Phylloporphyrins ist. Den Versuch habe ich mehrmals mit Phyllocyanin verschiedener Darstellung und verschiedener Herkunft wiederholt und immer als Endresultat eine Lösung in Aether erhalten, die dasselbe unten beschriebene Spektrum aufwies. Auf diesen Umstand stütze ich meine Annahme, dass hier ein einheitlicher Körper vorliegt und hoffe dieselbe später durch Reindarstellung desselben in Substanz weiter zu beweisen. Heute ist jedoch schon Folgendes sicher: die Umwandlung des Phyllocyanins unter dem Einfluss von Alkalien bei höheren Temperaturen in Phylloporphyrin geschieht nach und nach, durch gewisse Stadien hindurch; abgesehen vom Phyllotaonin bildet sich zunächst Phyllorubin, welches im kontinuirlichen Spektrum unter anderen ein Band im Roth verursacht, dessen neutrale Lösungen aber auch schon roth erscheinen; weiteres und höheres Erhitzen verursachen dann die Bildung von Phylloporphyrin, welches kein Band in diesem Spektrumtheile aufweist. Da nun aber die Reaction nur in seltensten Fällen bis zum Endstadium vorschreitet, so bekommt man in der Regel ein rohes Endprodukt, welches in neutralen Lösungen untersucht unter anderen ein Band im Roth zeigen wird, aus welchem aber, besonders dank den guten physikalischen Eigenschaften des Phylloporphyrinzinksalzes, das Phylloporphyrin selbst rein isolirt werden kann.

Ich gebe nachstehend eine vergleichende Skizze des Phyllocyaninspektrums in Aether (1), des Phyllorubins in Aether (2) und des letzteren in concentrirter Salzsäure gelöst (3), welche die spectroskopischen Verhältnisse des neuen Körpers klar genug demonstriren wird, obwohl sie nicht die wirklichen relativen Intensitäten der Bänder wiedergiebt. Die salzsaure Lösung ist, wie erwähnt, grün und wird erhalten, indem die ätherische rothbraune Lösung, die nebenbei bemerkt, stark roth

fluorescirt, mit concentrirter Salzsäure durchgeschüttelt wird; letztere nimmt hierbei alles Phyllorubin auf und lässt den Aether farblos erscheinen.

Wie man sieht, besteht das Spectrum aus sechs Bändern, von denen zwei, bei *D* gelegenen, ähnlich wie im Phyllo-porphyrin, dicht nebeneinander zu liegen kommen. Das erste Band im Roth ist ebenso intensiv wie das entsprechende Phyllocyaninband, das zweite im Orange ist äusserst schwach, während das fünfte und sechste nahezu gleich dunkel sind. Die




salzsaure Lösung zeigt ein weniger klares Spectrum, welches jedoch sehr verschieden von dem einer salzsauren Lösung des Phyllocyaninchlorhydrats ist. Es scheint nur aus vier Bändern zu bestehen, von denen das hinter *E* gelegene äusserst schwach ist. Die Spectrumregion hinter *F* habe ich noch nicht untersucht.

Das Studium des Phyllorubins wird fortgesetzt, sobald die anderen mich momentan interessirenden Aufgaben der Chlorophyllchemie erledigt worden sind.

Manchester, im Januar 1900.

# Ueber Isofenchylalkohol;

von

J. Bertram und J. Helle.

Die grosse Aehnlichkeit, welche die beiden Ketone Campher und Fenchon in chemischer Hinsicht aufweisen, kehrt auch bei den meisten ihrer Derivate wieder. Der Unterschied in den physikalischen Eigenschaften, der ja schon im Aeusseren der beiden Ketone auffällig hervortritt, bleibt dabei für die Verbindungen beider Reihen erhalten, die Abkömmlinge des Camphers haben durchweg eine grössere Neigung in den festen Aggregatzustand überzugehen als diejenigen des Fenchons, und damit im Zusammenhange besitzen sie höheren Siedepunkt und, wenn die betreffende Verbindung der Fenchonreihe fest ist, gewöhnlich auch höheren Schmelzpunkt.

Beide Ketone gehen durch Reduction in sekundäre Alkohole, Borneol und Fenchylalkohol, über, die durch Wasserentziehung die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe Camphen und Fenchen liefern. Diese beiden Körper sind im Geruch einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber in der schon gekennzeichneten Weise insofern, als Camphen bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und einige Grade höher siedet als das flüssige Fenchen. So eingehend wie das Camphen ist Fenchen noch nicht untersucht worden, am häufigsten wohl ist es zum Zwecke der Constitutionsbestimmung der Oxydation[1]) mittelst Permanganat oder Salpetersäure unterworfen worden. Bekannt ist von ihm, dass es mit Brom ein öliges Dibromid[2]) und mit Chlorwasserstoff in Eisessiglösung flüssiges Fenchylchlorid[3]) liefert; auch durch Einwirkung von Nitrosylchlorid und unterchloriger Säure lassen sich, wie wir beobachtet haben feste Derivate nicht erhalten, so dass eigentlich noch keine Verbindungen bekannt sind, durch die Fenchen nachzuweisen

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **263** (1891), 151; **284** (1895), 332; **300** (1898), 313; **302** (1898), 377. S. auch Göttinger Nachrichten **1899**, Heft 2. Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 277.

[2]) Wallach, Ann. Chem. **263** (1891), 151.

[3]) Wallach, Ann. Chem. **302** (1898), 382.

oder zu identificiren wäre. Camphen wird durch ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure in das Acetat des dem Borneol isomeren Isoborneols verwandelt, aus welch' letzterem sich durch Wasserabspaltung leicht Camphen wiedergewinnen lässt. Bei der Aehnlichkeit des Fenchens mit dem Camphen lag es nahe, zu versuchen, ob sich Fenchen dem Camphen gleich verhalte und wie dieses einen Isoalkohol liefere. Das ist in der That der Fall und der Isofenchylalkohol zeigt, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, im Vergleich mit dem Isoborneol den charakteristischen Unterschied, der sich auch im Schmelz- und Siedepunkt des Fenchylalkohols und Borneols bemerkbar macht.

| | Borneol: | Fenchylalkohol: |
|---|---|---|
| Schmelzpunkt | 204° | 45° |
| Siedepunkt | 212° | 201—202°; 91—92° bei 11 Mm. Druck. |
| | **Isoborneol:** | **Isofenchylalkohol:** |
| Schmelzpunkt | 212° | 61,5—62° |
| Siedepunkt | — | 97—98° bei 13 Mm. Druck. |

Von den drei Kohlenwasserstoffen der sogenannten Camphenreihe verhalten sich also Camphen und Fenchen bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure gleich, sie liefern dabei die sekundären „Iso"-Alkohole; Pinen dagegen wird, wie wir an dem reinen, aus dem Nitrosochlorid bereiteten Kohlenwasserstoff ermittelt haben, bei gleicher Behandlung in das tertiäre Terpineol umgewandelt.

## Darstellung und Derivate des Fenchylalkohols.

Das zu unseren Versuchen nöthige Fenchen haben wir uns in der bekannten Weise aus dem durch Reduction des d-Fenchons mittelst Natrium und Alkohol entstehenden D-l-Fenchylalkohol[1]) dargestellt. Es ist nicht unbedingt nöthig, von reinem Fenchon auszugehen, um zum Fenchylalkohol zu gelangen, man kann ebenso gut eine fenchonreiche Fenchelölfraction verwenden, denn der Fenchylalkohol lässt sich aus dem Reductionsprodukt bequem in Gestalt eines schwer flüchtigen Esters abscheiden. Wir haben uns zu diesem Zwecke mit Vortheil des sauren Phtalsäureesters bedient, welcher gut

[1]) Nach Wallach's Nomenclatur Ann. Chem. **302** (1898), 374.

krystallisirt und leicht zu reinigen ist. Das den Fenchylalkohol enthaltende, zunächst durch Destillation im Wasserdampfstrome von verharzten Bestandtheilen befreite Reactionsprodukt wird, möglichst entwässert, mit ungefähr dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid im Oelbade einige Zeit lang auf 150°—180° erhitzt; nach dem Erkalten nimmt man die krystallinisch erstarrte Masse mit Sodalösung auf, wobei sich eine ölige braune Schicht, eine concentrirte Lösung des phtalestersauren Natriumsalzes auf der überschüssig zugesetzten, kaum gefärbten Lauge abscheidet. Man zieht die Unterlauge ab, verdünnt die Lösung des fenchylphtalsauren Natriums ziemlich stark mit Wasser und schüttelt die seifenartig schäumende Lösung, welche ein grosses Lösungsvermögen für indifferente Verbindungen besitzt, zur Entfernung derselben 4—5 mal mit Aether aus. Durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure scheidet man alsdann die Estersäure ab, die gewöhnlich als nur schwach gefärbte Krystallmasse und so rein erhalten wird, dass sie, ohne umkrystallisirt zu werden, sofort verseift werden kann. Die Verseifung geschieht in alkoholischer Lösung; nach beendeter Reaction wird zunächst der Alkohol entfernt und alsdann der Fenchylalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Der in geschmolzenem Zustande mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Fenchylalkohol siedet constant bei 201—202°, er erstarrt beim Abkühlen sofort und schmilzt in Uebereinstimmung mit Wallach's Angabe bei 45°.[1]) Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens erfolgte in alkoholischer Lösung.

$$t = 15°; \quad p = 10; \quad l = 1 \text{ Dm.}$$
$$d_{15°} = 0{,}8254; \quad \alpha_D = -0° 54'.$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu $-10{,}9°$.

Es ist auffallend, dass selbst der durch die Phtalestersäure gereinigte Alkohol stets geringe Mengen eines nicht erstarrenden Oeles enthält. Nach den Erfahrungen, die Beckmann bei der Reduction des Camphers mit Natrium und Alkohol gemacht hat, lag es nahe anzunehmen, dass es sich um ein flüssig bleibendes Gemisch des Fenchylalkohols und seines Isomeren handele; die systematische Aufarbeitung der aus dem

[1]) Ann. Chem. 284 (1895), 331.

Oele mittelst Carbanil gewonnenen festen Verbindung hat indessen nichts ergeben, was auf das Vorhandensein von Isofenchylalkohol hindeutet.

An Stelle von Alkohol lassen sich auch indifferente Lösungsmittel bei der Reduction des Fenchons mittelst Natrium verwenden; wir haben zu diesem Zwecke Aether benutzt, hauptsächlich um das Zwischenprodukt bei der Reduction, das Fenchopinakon[1]), zu erhalten, hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Der nach dem Abtreiben des Fenchylalkohols bleibende Rückstand war harzig zähe und zeigte selbst bei längerem Aufbewahren keine Neigung zur Krystallisation.

Um den Fenchylalkohol, der schon an seinem ausgeprägten Schimmelgeruch leicht und sicher zu erkennen ist[2]), näher zu charakterisiren, ist das durch Vereinigung desselben mit Phenylisocyanat entstehende Phenylurethan sehr geeignet; man erhält dasselbe in der üblichen Weise, wenn man ein Gemisch äquimolekularer Mengen Fenchylalkohol und Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur stehen lässt. Die fest gewordene Masse wird mit wasserfreiem Petroläther, worin sie sich sehr leicht löst, aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; das Phenylurethan scheidet sich in breiten Nadeln oder Blättchen aus und schmilzt bei 82—82,5°.

Wir haben ferner einige Ester des Fenchylalkohols dargestellt, von denen die beiden Fettsäureester nach dem Verfahren des D. R. P. 80711, das Acetat aber auch durch Kochen mit Acetanhydrid, gewonnen wurden und im Geruche sehr an Fenchylalkohol erinnern.

Fenchylformiat, $HCO_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep. 115° bei 40 Mm., 84—85° bei 13 Mm.; $d_{15°} = 0{,}988$; $\alpha_D = -73°14'$. Estergehalt durch Titration ermittelt = 88 %.

---

[1]) Dasselbe ist inzwischen von Wallach als Nebenprodukt bei der Darstellung der Fenchocarbonsäure erhalten worden. Ann. Chem. 300 (1898), 296 Anm. S. auch Göttinger Nachrichten 1899, Heft 2; Chem. Centralbl. 1899, II, 1053.

[2]) Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass Landolph's Anetholhexahydrür oder Anetholborneol (Schmelzp. 18—19°, Siedep. 198°) unreiner Fenchylalkohol gewesen ist, denn es besass „einen ganz eigenthümlich unangenehmen, schimmligen Geruch." Ber. 13 (1880), 146.

Fenchylacetat, $CH_3CO_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep. 87° bei 10 Mm. Druck; $d_{15°} = 0{,}972$; $\alpha_D = -63°\,21'$. Estergehalt durch Titration ermittelt = 94%.

Durch Kochen mit Acetanhydrid erhalten: Siedep. 88° bei 10 Mm. Druck; $d_{15°} = 0{,}9748$; $\alpha_D = -56°\,37'$, daher $[\alpha]_D = -58{,}08°$.[1]) Estergehalt titrirt = 99,8%.

Das mittelst Benzoylchlorid dargestellte Benzoat ist ein schwer flüchtiges, dickes Oel, das selbst bei niederer Temperatur nicht erstarrt; es lässt sich wohl zur Reinigung des Fenchylalkohols benutzen, geeigneter dazu ist aber, wie oben schon erwähnt, das saure Phtalat, das man durch Erhitzen ungefähr gleicher Gewichtsmengen Fenchylalkohol und Phtalsäureanhydrid im Sand- oder Oelbade auf 150—180° erhält. Die durch das Natriumsalz gereinigte Fenchylphtalsäure krystallisirt man am besten aus verdünntem Alkohol oder Benzol, dem man etwas Ligroïn zusetzt, um; sie schmilzt bei 145—145,5°.

0,3214 Grm. Säure erforderten zur Neutralisation 2,1 Ccm. einer Lauge, von der 10 Ccm. = 10,1 Ccm. $\frac{n}{2}$ KHO waren.

0,4798 Grm. Säure verbrauchten 3,15 Ccm. derselben Lauge.

Für $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO_2.C_{10}H_{17}\end{cases}$ berechnet: gefunden:

0,0596 Grm. KHO 0,0594 Grm. KHO
0,0889 „ „ 0,0891 „ „.

Aus der durch die Titration mit chlorfreier Lauge erhaltenen neutralen Salzlösung wird durch Silberlösung das Silbersalz der Fenchylphtalsäure als weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag gefällt.

0,5635 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1505 Grm. metall. Ag.

Für $C_6H_4\begin{cases}COOAg\\CO_2.C_{10}H_{17}\end{cases}$ berechnet 26,40%, gefunden 26,71% Ag.

Nach Angabe von Wallach wird Fenchylalkohol durch Erwärmen mit Salpetersäure wieder in Fenchon verwandelt; das Gleiche findet statt, wenn man an Stelle der Salpetersäure

[1]) Bouchardat und Lafont geben für das Acetat des Fenchylalkohols aus franz. Terpentinöl den Siedep. 125—127° bei 50 Mm. Druck, $d_0° = 0{,}9817$ und $[\alpha]_D = +56°\,39'$ an. Compt. rend. 126 (1898), 756.

Chromsäuremischung in dem von Beckmann angegebenen Verhältniss[1]) anwendet. Das mit Wasserdampf destillirte Fenchon siedete bei 191—192°, besass $d_{15°} = 0{,}952$, $n_{D17°} = 1{,}46337$, $[\alpha]_D = +59° 24'$ (ohne Lösungsmittel)[2]) und erstarrte sofort beim Abkühlen; das daraus dargestellte Fenchonoxim schmolz bei 163—164°.

### Darstellung und Eigenschaften des Fenchens.

Um aus Fenchylalkohol Wasser abzuspalten, bedarf es schon energisch wirkender Mittel, wie Phosphorpentoxyd oder Kaliumhydrosulfat; die Ausbeute an Fenchen ist indessen bei der ziemlich heftigen Reaction nicht besonders günstig und überdies sind die so erhaltenen Produkte optisch inactiv. Lässt man geschmolzenes Zinkchlorid auf eine siedende Lösung von Fenchylalkohol in Benzol einwirken, so findet fast keine Reaction statt, nur ein kleiner Theil des Alkohols wird verharzt, der übrige geht beim Siedepunkt des Fenchylalkohols unverändert über und wird beim Abkühlen sogleich fest.

Leichter gelingt die Wasserabspaltung auf dem Umwege über das Fenchylchlorid, dem durch Einwirkung von Basen Chlorwasserstoff entzogen wird. Um die Bildung von Nebenprodukten, wie sie in Gestalt des Phenylfenchylamins bei Anwendung von Anilin auftreten, zu vermeiden und um ein möglichst einheitliches Produkt zu erzielen, haben wir die von Wallach angegebene Vorschrift[3]) zur Darstellung von Fenchylchlorid und Fenchen in einigen Punkten abgeändert; wir lassen die Lösung des Fenchylalkohols im doppelten Gewicht niedrig siedenden Petroläthers (Siedep. 30—70°) langsam zu der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, die mit leicht siedendem Petroläther übergossen ist, zufliessen. Die Einwirkung geht ziemlich schnell von statten; wenn alles Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen und die Reaction beendet ist, wird die Lösung des Fenchylchlorids auf Eis gegossen und mehrmals mit Eiswasser, dem anfangs etwas Sodalösung zu-

[1]) Ann. Chem. 250 (1889), 325.

[2]) Gardner und Cockburn beobachteten $[\alpha]_D = +61° 58'$, ebenfalls ohne Lösungsmittel, für ein mit Salpetersäure dargestelltes Präparat. Journ. chem. Soc. 73 (1898), 276.

[3]) Ann. Chem. 263 (1891), 148; 302 (1898), 372.

gesetzt worden ist, gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Petroläther im Wasserbade, dessen Temperatur man schliesslich bis zum Kochen des Wassers steigert, abdestillirt, und der erkaltete Rückstand in Chinolin, das nahe bis an seinen Siedepunkt erhitzt ist, eingetropft; der sofort überdestillirende Kohlenwasserstoff wird durch Schütteln mit Weinsäurelösung von mitgerissenem Chinolin befreit, mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Bei der Darstellung grösserer Mengen von Fenchen haben wir gefunden, dass sein Siedepunkt etwas niedriger liegt, als ihn Wallach ursprünglich angegeben hat; wir beobachteten durchschnittlich eine Siedetemperatur von 154—156°,[1]) ferner ermittelten wir das spec. Gewicht und den Brechungsexponenten zu $d_{15°} = 0{,}8660 - 0{,}8665$ und $n_{D17°} = 1{,}46733 - 1{,}46832$. Auffallend ist, dass die optische Aktivität des so erhaltenen Kohlenwasserstoffes selbst bei gleichmässiger Darstellungsweise wechselt; ohne erkennbare Ursache erhält man manchmal statt des in den meisten Fällen linksdrehenden Kohlenwasserstoffes einen fast inaktiven oder sogar rechts drehenden. Hauptsächlich scheint die Aktivität des Fenchens von derjenigen des Fenchylchlorids[2]) abzuhängen; letzteres ist, wenn die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Alkohol bei niederer Temperatur erfolgt, stets linksdrehend, die Stärke der Linksdrehung kann aber durch die Art der Weiterverarbeitung, namentlich durch Destillation, sehr beeinflusst und sogar zum Verschwinden gebracht werden. Stark linksdrehendes Fenchylchlorid giebt auch l-Fenchen, während aus fast inactivem Chlorid d-Fenchen entsteht. Ganz geklärt sind hier die Verhältnisse noch nicht und es bleibt festzustellen, ob, wie Wallach[3]) annimmt, der Uebergang vom Fenchylalkohol über das Fenchylchlorid in Fenchen ohne Umlagerung erfolgt oder ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Fenchylalkohol, wie Kondakow und Lutschinin[4]) vermuthen, Isomerisation eintritt, so dass sowohl das Fenchylchlorid, als auch das

[1]) Der von Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 276 angegebene Siedep. 150—152° ist zu niedrig.

[2]) S. dazu Wallach, Ann. Chem. **302** (1898), 376.

[3]) Das. **300** (1898), 320.

[4]) Dies. Journ. [2] **60** (1899), 279.

daraus dargestellte Fenchen dem angewandten Fenchylalkohol nicht mehr entsprechen.

## Isofenchylalkohol[1]) und Derivate.

Zur Darstellung des Isofenchylalkohols, die in der gleichen Weise erfolgt wie diejenige des Isoborneols aus Camphen[2]), haben wir nur D-l-Fenchen verwendet. Lässt man ein Gemisch von 125 Grm. Eisessig und 5 Grm. 50procent. Schwefelsäure bei 50—60° auf 50 Grm. Fenchen unter häufigem Umschütteln einwirken, so löst sich dieses in kurzer Zeit unter schwacher Rothfärbung der Flüssigkeit auf; nach etwa 2—3stündigem Erwärmen scheidet man durch Zusatz von Wasser das gebildete Isofenchylacetat ab, wäscht es und verseift es mittelst alkoholischer Kalilauge. Das nach Entfernung des Alkohols aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser gefällte Oel wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand im Vacuum fractionirt. Bei einem Drucke von 10 Mm. geht der Isofenchylalkohol bei 88—88,5° — der aus der Phtalestersäure durch Verseifen wiedergewonnene Alkohol siedet um ein Geringes höher, nämlich bei 97—98° unter 13 Mm. Druck — als farbloses Oel über, das längere Zeit im flüssigen Zustande verharrt. In diesem sind die folgenden Constanten bestimmt worden: $d_{15°} = 0{,}9613$; $n_{D15°} = 1{,}48005$.

Die daraus gefundene Molekularrefraction 45,51 stimmt mit der für einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ohne Aethylenbindung berechneten 45,45 sehr gut überein. Das optische Drehungsvermögen wurde an der nicht durch Lösungsmittel verdünnten, unterkalteten Substanz als gleicher Richtung mit demjenigen des Ausgangsmaterials und auch fast gleicher Intensität ($\alpha_D = -13°44'$) ermittelt. Nach einiger Zeit, besonders beim Abkühlen, erstarrt das Destillat theilweise, nie aber vollständig; auch wenn man, wie beim Fenchylalkohol, eine Reinigung durch den sauren Phtalsäureester vornimmt, gelingt es nicht,

[1]) Eine vorläufige Mittheilung über den Isofenchylalkohol ist bereits im Bericht der Firma Schimmel & Co. vom October 1898 S. 55 erschienen.

[2]) Bertram und Walbaum, Dies. Journ. [2] 49 (1894), 1.

ein durch die ganze Masse erstarrendes Produkt zu erzielen. Die mit Hülfe einer Wasserstrahlpumpe vom Oele befreiten Krystalle lassen sich wegen ihrer leichten Löslichkeit in organischen Medien schlecht umkrystallisiren; am besten gelangt man zum Ziel, wenn man eine Lösung in starkem Alkohol allmählich eindunsten lässt. Die durch Abpressen von der Mutterlauge befreiten Krystalle erhält man durch Sublimation bei gelinder Wärme ganz rein in Gestalt feiner biegsamer Nadeln, die einen schwach an Borneol erinnernden, aber von dem des Fenchylalkohols völlig verschiedenen Geruch besitzen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 61,5—62°.

0,1472 Grm. Subst. lieferten beim Verbrennen mit CuO 0,4198 Grm. $CO_2$ und 0,1582 Grm. $H_2O$.

0,1346 Grm. Subst. gaben 0,3852 Grm. $CO_2$ und 0,1406 Grm. $H_2O$.

| berechnet für $C_{10}H_{18}O$: | | gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 77,92 | 77,78 | 78,05 % |
| H | 11,69 | 11,94 | 11,64 „ . |

Das optische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung ermittelt.

$$t = 15°; \quad p = 10; \quad l = 1 \text{ Dm.}$$
$$d_{15°} = 0{,}8225; \quad \alpha_D = -2° 7'.$$

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu $-25{,}73°$.

Kryoskopisch verhält sich der Isofenchylalkohol, wie Herr Dr. W. Biltz seiner Zeit in Greifswald ermittelt hat (Privatmittheilung) wie ein normaler sekundärer Alkohol; mit steigender Concentration der Lösung wurde zunehmende Association, etwa wie beim Borneol beobachtet. Auffallender Weise zeigt Fenchylalkohol[1]) kryoskopisch grössere Aehnlichkeit mit Isoborneol als mit Borneol.

Dass Isofenchylalkohol gesättigt ist, geht daraus hervor, dass er in Chloroform gelöst, kein Brom addirt. Mischt man äquimolekulare Mengen Isofenchylalkohol und Phenylisocyanat und erwärmt gelinde bis zur Lösung, so wird das Gemisch nach einiger Zeit fest unter Bildung des Isofenchylphenylurethans. Dasselbe wird mit kaltem Petroläther aufgenommen

[1]) W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chem. 27 (1898), 545.

und nach Verdunsten des Lösungsmittels aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; es schmilzt bei 106—107° und ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es ist gleichgültig, ob man zur Darstellung des Phenylurethans von krystallisirtem Isofenchylalkohol ausgeht, oder ob man den nicht krystallisirenden flüssigen Antheil verwendet; man erhält in beiden Fällen die bei 106—107° schmelzende Verbindung. Da das Drehungsvermögen des flüssigen Isofenchylalkohols bedeutend geringer ist als dasjenige des krystallisirten, so ist das Flüssigbleiben vielleicht auf das Vorhandensein niedrig schmelzender inactiver Verbindung zurückzuführen.

Von den Estern des Isofenchylalkohols haben wir nur das Acetat und das saure Phtalat dargestellt.

Das Isofenchylacetat erhält man sowohl durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf Fenchen, als auch, und zwar reiner, durch Kochen von Isofenchylalkohol mit Acetanhydrid; es ist flüssig und riecht dem Bornylacetat ausserordentlich ähnlich. Wir fanden für den aus Fenchen dargestellten Ester: Siedep. 89—90° bei 8 Mm. Druck; $d_{15°} = 0{,}9724$; $\alpha_D = -14° 46'$. Estergehalt durch Titration ermittelt = 84% $CH_3CO_2.C_{10}H_{17}$; und für das aus Isofenchylalkohol und Acetanhydrid dargestellte Acetat: Siedep. 98° bis 99° bei 14 Mm. Druck; $d_{15°} = 0{,}974$; $\alpha_D = -10° 58'$ bei einem Estergehalte von 88,5%.

Wie das saure Phtalat des Fenchylalkohols, so ist auch dasjenige des Isofenchylalkohols fest; es eignet sich daher sehr gut zur Reinigung des Isoalkohols von indifferenten Verbindungen. Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemisch gleicher Molekulargewichte Isofenchylalkohol und Phtalsäureanhydrid im Oelbade einige Zeit auf 150°, wobei geringe Wasserabspaltung zu beobachten ist. Die beim Erkalten fest werdende Masse wird mit Sodalösung behandelt und die entstehende Lösung durch Ausschütteln mit Aether von indifferenten Verbindungen befreit; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die Isofenchylphtalsäure beim Umrühren sofort als rein weisses Krystallpulver aus, das mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Isofenchylphtalsäure schmilzt bei 149—150°.

0,8006 Grm. Säure erforderten zur Neutralisation 5,3 Ccm. $\frac{n}{2}$ KHO.

0,9980 Grm. Säure verbrauchten 6,6 Ccm. $\frac{n}{2}$ KHO.

| Für $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO_2.C_{10}H_{17}\end{cases}$ | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| | 0,1484 Grm. KHO | 0,1484 Grm. KHO |
| | 0,1851 „ „ | 0,1848 „ „ . |

Wird Isofenchylalkohol in benzolischer Lösung mit frisch geschmolzenem Zinkchlorid erwärmt, so spaltet er ebenso leicht wie Isoborneol Wasser ab. Man entfernt das Zinkchlorid durch Waschen mit Wasser, schüttelt die Lösung mit Natronlauge, fractionirt nach vorangegangenem Trocknen mittelst Natriumsulfat und reinigt den nach Entfernung des Benzols erhaltenen Kohlenwasserstoff durch Destillation über Natrium. Er siedet bei 155°—156° und ist im Geruch vom Fenchen nicht verschieden. Wir fanden das spec. Gew. $d_{17°} = 0{,}8636$ und den Brechungsexponenten $n_{D17°} = 1{,}46862$; daraus lässt sich die Molekularrefraction zu 43,81 berechnen, während $C_{10}H_{16}$ mit einer Aethylenbindung 43,53 verlangt.

Beim Uebergange vom Isofenchylalkohol zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ findet Drehungswechsel statt; wir beobachteten im 100 Mm. Rohr eine Rechtsdrehung $\alpha_{D17°} = +15°46'$. Leider liess sich bei der geringen Menge Material nicht mehr feststellen, ob dieser Kohlenwasserstoff bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure wieder Isofenchylalkohol liefert und somit mit Fenchen identisch ist.

Aus dem Umstande, dass Isofenchylalkohol so leicht Wasser abspaltet, könnte man den Schluss ziehen, dass man es mit einem tertiären Alkohol zu thun habe; dieser Auffassung widerspricht aber das Verhalten des Isofenchylalkohols bei der Oxydation. Schüttelt man Isofenchylalkohol mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Beckmann'scher Chromsäuremischung — die Oxydation mittelst Salpetersäure verläuft nicht so glatt —, so verflüssigt sich der Akohol alsbald und die Temperatur der Mischung steigt in Folge der eintretenden Reaction auf 60—70° und darüber; zu heftige Einwirkung ist durch Kühlung zu mässigen, da sonst durch weiter gehende Oxydation die Ausbeute an Keton verringert

wird. Das Oxydationsprodukt wird nach Zusatz von etwas Soda mit Wasserdampf übergetrieben; es besitzt den campherartigen Geruch des Fenchons, unterscheidet sich aber von diesem schon dadurch, dass es beim Einstellen in eine Kältemischung nicht erstarrt, selbst wenn es mit einem Krystall reinen Fenchons geimpft wird. Das Keton[1]) siedet bei 193° bis 194° und hat bei 15° das spec. Gew. 0,950 und den Brechungsexponenten $n_D = 1{,}46189$; daraus berechnet sich die Molekularrefraction zu 43,97, während ein Keton $C_{10}H_{16}O$ ohne Aethylenbindung 44,11 erfordert. Bei der Oxydation findet kein Drehungswechsel statt, wir beobachteten für das Keton im 100 Mm. Rohr eine Linksdrehung von $-8°\,25'$, doch ist sie nicht constant, sondern schwankt, wie auch die Drehungsintensität des Isofenchylalkohols je nach der grösseren oder geringeren Activität des Fenchens sich ändert.

Dass thatsächlich ein vom gewöhnlichen Fenchon verschiedenes, isomeres Keton vorliegt, geht daraus hervor, dass beim Behandeln mit Hydroxylamin ein Oxim entsteht, das sich schon durch seine Krystallform von dem bei 164°—165° schmelzenden Oxim des d-Fenchons unterscheidet; es schiesst aus der alkoholischen Lösung in compacten, säulenförmigen oder prismatischen Krystallen an und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 82°.

0,1972 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 13,8 Ccm. N bei 9,1° und 762 Mm. Druck.

| | berechnet für $C_{10}H_{16}NOH$: | gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,38 | 8,43 %. |

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich aus dem Oxim das Keton nicht regeneriren, vielmehr scheint Wasserabspaltung stattzufinden, wobei sich eine dem Campholennitril ähnlich riechende Verbindung bildet.

Reducirt man das Keton in alkoholischer Lösung mittelst metallischen Natriums, so erhält man einen, unter einem Drucke von 8 Mm. bei 83—84° siedenden Alkohol als ölige, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Mit Phenylisocyanat

[1]) Von einer Benennung sehen wir vorläufig ab; bei Annahme des zunächst liegenden Namens „Isofenchon“ müsste man das Oxim als „Isofenchonoxim“ bezeichnen, woraus sich Unzuträglichkeiten ergeben würden, da schon zwei Isofenchonoxime bekannt sind.

reagirt der Alkohol scheinbar nicht, wenigstens erhält man kein festes Phenylurethan; dagegen entsteht beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Phtalsäureanhydrid ein saurer Phtalsäureester, der bei 110—111° schmilzt und daher weder mit der Fenchyl- noch Isofenchylphtalestersäure identisch ist.

0,3762 Grm. des aus der Phtalestersäure dargestellten Silbersalzes lieferten 0,0980 Grm. metallisches Ag.

Für $C_6H_4\begin{cases}COOAg\\CO_2.C_{10}H_{17}\end{cases}$ berechnet: gefunden:

Ag 26,40 % 26,05 %.

Wiewohl sich also die beiden Alkohole Isoborneol und Isofenchylalkohol in Bezug auf die leichte Abspaltbarkeit von Wasser vollkommen gleich verhalten, unterscheiden sie sich doch wesentlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation: Isoborneol geht in das als ursprüngliches Ausgangsmaterial dienende Keton, Campher, über, so dass der Cyclus ein vollständiger ist — Campher, Borneol, Camphen, Isoborneol, Campher —, Isofenchylalkohol dagegen liefert ein mit dem gewöhnlichen Fenchon isomeres Keton, von dem man allem Anscheine nach nicht wieder zum ursprünglichen Ausgangsmaterial zurückgelangt.

Die folgende kleine Zusammenstellung möge dazu dienen, die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Abkömmlinge der Fenchyl- und Isofenchylalkohole besser hervortreten zu lassen:

| | |
|---|---|
| **Fenchylalkohol:** | **Isofenchylalkohol:** |
| Fest, Schmelzp. 45°. | Fest, Schmelzp. 61,5°—62°. |
| **Acetat:** | **Acetat:** |
| Flüssig, Siedep. 88° bei 10 Mm. | Flüssig, Siedep. 89°—90° bei 8 Mm. |
| **Phtalestersäure:** | **Phtalestersäure:** |
| Fest, Schmelzp. 145°—145,5°. | Fest, Schmelzp. 149°—150°. |
| **Phenylurethan:** | **Phenylurethan:** |
| Fest, Schmelzp. 82°—82,5°. | Fest, Schmelzp. 106°—107°. |
| **Fenchen:** | **Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.** |
| Flüssig, Siedep. 154°—156°. | Flüssig, Siedep. 155°—156°. |
| **Fenchon:** | **Keton $C_{10}H_{16}O$.** |
| Schmelzp. + 6°, Siedep. 192°—193°. | Flüssig, Siedep. 193°—194°. |
| **Oxim:** | **Oxim:** |
| Fest, Schmelzp. 164°—165°. | Fest, Schmelzp. 82°. |

Als vor längerer Zeit die französischen Forscher Bouchardat und Lafont die Mittheilung machten[1]), dass sie bei der Einwirkung von Benzoësäure auf französisches Terpentinöl bei erhöhter Temperatur einen bei 47° schmelzenden, Isocamphenol genannten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ erhalten hätten, sprachen sie die Vermuthung aus, dass Isocamphenol identisch sein könne mit Fenchylalkohol. Diese Vermuthung wird noch wiederholt[2]) geäussert, als zutreffend ist sie aber erst letzthin[3]) erwiesen worden; danach soll Isocamphenol ein Gemisch von d- und i-Fenchylalkohol sein. Da einerseits Fenchen bisher noch nicht unter den Bestandtheilen ätherischer Oele gefunden worden ist, andererseits aber vorauszusetzen war, dass dieser Kohlenwasserstoff durch die bei höherer Temperatur erfolgende Einwirkung der Säure eher in das Benzoat des Isofenchylalkohols als in dasjenige des Fenchylalkohols übergehen würde, so haben wir Benzoësäure auf D-l-Fenchen unter den gleichen Bedingungen, wie dies Bouchardat und Lafont beim französischen Terpentinöl thaten[4]), einwirken lassen; das Reactionsprodukt wurde in der a. a. O. angegebenen Weise verarbeitet. Nur eine ganz geringe Menge ging innerhalb ziemlich weiter Grenzen beim Siedepunkt des Fenchylalkohols über, aber es gelang nicht, alkoholische Bestandtheile darin nachzuweisen. Unter den gewählten Arbeitsbedingungen scheinen also weder Fenchyl- noch Isofenchylalkohol aus Fenchen gebildet zu werden; ob unter anderen Bedingungen der Erfolg ein günstigerer ist, haben wir nicht ermittelt.

Leipzig, März 1900, Laboratorium von Schimmel & Co.

---

[1]) Compt. rend. 113 (1891), 553.

[2]) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. 118 (1894), 250; Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. 120 (1895), 1418 u. 1419; Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. 125 (1897), 113.

[3]) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. 126 (1898), 755.

[4]) Compt. rend. 113 (1891), 551.

# Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Abspaltung von Halogenen aus dem Benzolkern;

von

**August Klages und C. Liecke.**

Die Abspaltung des Ketonrestes —CO.R aus dem Benzolkern wird, wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit G. Lieckroth zeigte, erleichtert, sobald sich Alkyle in ortho- oder diortho-Stellung zur Carbonylgruppe befinden, während Alkyle in meta- und in para-Stellung keinen erheblichen Einfluss ausüben.

Im Gegensatz hierzu stehen nur die Beobachtungen, die wir bei der Abspaltung[1]) von Halogenen aus dem Benzolkern gemacht haben. Es zeigt sich hier, dass die Wirkung der Alkylgruppe in ortho- und para-Stellung gleich ist, während Alkyle in meta-Stellung von geringerem Einfluss auf den Verlauf der Reaction sind. Demgemäss erfährt durch Verdoppelung dieser Factoren die Abspaltung des Halogens eine Steigerung: Alkyle in diortho-Stellung üben die gleiche Wirkung wie zwei Alkyle in ortho-para-Stellung, während die Wirkung zweier Alkyle in meta-Stellung dazu in Gegensatz tritt.

Alkyle sind daher nicht nur im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung in ortho- und diortho-Stellung, sondern auch, wie die „negativen Reste: Cl, Br, J, $NO_2$, COOH", befähigt, in ortho-para-Stellung auf den Verlauf chemischer Reactionen zu wirken.

Streng erwiesen wurde die Gesetzmässigkeit bisher nur für die Methylgruppe $CH_3$, doch lässt die Uebereinstimmung im Verhalten der beiden Jodide:

---

[1]) Der Begriff der „Abspaltung" ist als der Ersatz eines Substituenten durch Wasserstoff zu definiren. Die Substitution durch Wasserstoff kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. bei den Phenolcarbonsäuren durch Kohlensäureverlust oder bei der Spaltung der Ketone durch Aufnahme von Wasser; im vorliegenden Falle deckt sich die Abspaltung mit dem Vorgange der Reduktion, denn die Abspaltung des Halogens durch Jodwasserstoff ist als eine Wirkung nascirenden Wasserstoffs anzusehen.

$$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{J}$$

und

$$C_6H_3.CH_3.C_4H_9.J$$

schliessen, dass die Gesetzmässigkeit auch für andere Alkylgruppen gilt.

Experimentell soll jedoch der Nachweis hierfür noch erbracht werden, da ja immerhin ein Unterschied im Verhalten der einzelnen Alkylgruppen bestehen könnte.

---

Im Jahre 1898 habe ich mit P. Allendorff die Beobachtung gemacht, dass im Verhalten des Brombenzols und Bromdurols ein Unterschied in Bezug auf die Abspaltbarkeit des Bromatoms besteht. Dibromdurol wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor schon bei 180° in Durol verwandelt, während Brombenzol bei dieser Temperatur der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure widerstand.[1])

Einige vorläufige Versuche bestätigten in der That, dass Halogene leichter eliminirt werden, sobald Methylgruppen als Kernsubstituenten vorhanden sind:

Brommesitylen wurde durch Jodwasserstoff in 5 Stunden bei 180° vollkommen gespalten; Jodmesitylen lieferte schon bei 120° quantitativ Mesitylen; während Jodbenzol unter denselben Bedingungen bei 220°, und Brombenzol erst bei ca. 300° in Benzol verwandelt wurden. Eine Wirkung der Methyle auf die Abspaltbarkeit des Halogens war also ohne Zweifel erwiesen.

Es galt nun zu erfahren, welcher Art die Wirkung der Alkyle sei. Um hierüber eine Entscheidung zu erzielen, war es nöthig, eine Anzahl von Halogenbenzolen unter möglichst gleichartigen Bedingungen auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zu prüfen.

### a) Mechanismus der Reaction.

Als Reduktionsmittel diente Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° ($HJ + 5H_2O$). Da bei der Einwirkung desselben auf Halogenbenzole jedoch freies Jod auftritt, gemäss der Gleichung:

---

[1]) Dissertation, Heidelberg 1898.

$$C_6H_5J + HJ \rightleftarrows C_6H_6 + J_2,$$

das auf den erhaltenen Kohlenwasserstoff wiederum substituirend einzuwirken vermag, so wurde ausserdem rother Phosphor zugesetzt, der freies Halogen aufnimmt und bei Gegenwart von Wasser in unschädliche Halogenwasserstoffsäure überführt.

Auf diese Weise fällt daher der eine Factor $J_2$ aus der Gleichung:

$$C_6H_5J + HJ = C_6H_6 + J_2$$

fort; die Reaction kann daher nur in einer Richtung verlaufen, mit anderen Worten, sie wird in einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Temperatur eine vollkommene sein.

Zur Stütze dieser Ansicht seien folgende vorläufigen Versuche angeführt:

1. Versuche **ohne** Zusatz von rothem Phosphor.

4-Jod-m-Xylol (Siedep. 231°).

5,8 Grm. Jodxylol (1 Grm.-Mol.) lieferten mit 5,4 Grm. Jodwasserstoff ($HJ + 5H_2O$) (1 Grm.-Mol.) in 5 Stunden bei 140°[1]):

0,6 Grm. Siedep. 140°—220°.
4,9 Grm. Siedep. 220°—231°.

5,8 Grm. Jodxylol lieferten mit der doppelten Menge Jodwasserstoff (10,8 Grm.) in 5 Stunden bei 140°:

0,5 Grm. Siedep. 140°—220°.
4,9 Grm. Siedep. 220°—231°.

5,8 Grm. Jodxylol lieferten mit der fünffachen Menge Jodwasserstoff (30 Grm.) und 3 Grm rothem Phosphor in fünf Stunden bei 140°: 1,9 Grm. m-Xylol, statt 2,6 Grm. der Theorie und 0,1 Grm. unreines Jodxylol (Siedep. 148°—200°).

5,8 Grm. Jodxylol lieferten beim Erhitzen mit 5,4 Grm. Jodwasserstoff auf 182° in 5 Stunden: 1,0 Grm. Xylol, Siedepunkt 140°, neben viel harzartigen, mit Dampf nicht flüchtigen Substanzen und jodhaltiger Kohle.

---

[1]) Die constanten Temperaturen wurden durch Siedeflüssigkeiten erzeugt. Ueber die Anordnung der Versuche siehe S. 311.

Jodmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3.J$.

8,2 Grm. (1 Grm.-Mol.) lieferten mit 7,3 Grm. (1 Grm.-Mol.) Jodwasserstoff in 5 Stunden bei 140°:

1,1 Grm. Mesitylen,

4 Grm. Jodmesitylen zurück.

Wendet man dagegen einen grossen Ueberschuss von Jodwasserstoff an, so verläuft die Reaction auch hier vollkommen:

8,2 Grm. Jodmesitylen lieferten mit 30 Grm. Jodwasserstoff in 5 Stunden bei 140°: 3,2 Grm. Mesitylen, statt 3,8 Grm. der Theorie.

2. Versuche mit Zusatz von rothem Phosphor.

5 Grm. Jodxylol lieferten beim Kochen mit 10 Ccm. Jodwasserstoff und 1 Grm. rothem Phosphor

in 5 Stunden: 60% Xylol,

in 10 „ 90% „ .

5 Grm. Jodxylol lieferten mit der gleichen Menge Jodwasserstoff und rothem Phosphor in 5 Stunden bei 140°: 90% Xylol.

5 Grm. Jodmesitylen lieferten unter denselben Versuchsbedingungen bei 140° in 5 Stunden: 90% Mesitylen.

---

Die Reaction zeigt eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem umgekehrten Vorgange: mit der Einführung von Jod in den Kern, nur dass in jenem Falle es der gebildete Jodwasserstoff ist, den man zu entfernen trachtet. Dies geschieht durch Quecksilberoxyd[1]), Jodsäure[2]), Schwefelsäure[3]) oder Eisenchlorid[4]).

Dabei zeigt sich die interessante Thatsache, dass die Jodirung leichter erfolgt, wenn Alkyle im Kern vorhanden sind. Nach Kekule[5]) ist die Reaction zwischen Benzol + Jod + Jodsäure bei 100° ungemein langsam, wird jedoch beim Er-

---

[1]) Ber. 25, 1522.

[2]) Ann. Chem. 137, 161.

[3]) Ann. Chem. 241, 84; Ber. 26, 1099; 23, 1634; 22, 1586; Bull. (3), 5, 158 (1891).

[4]) Ann. Chem. 231, 195. [5]) Das. 137, 161.

hitzen auf 200°—240° erheblicher; Jod und Benzol (+ $H_2SO_4$) reagiren bei Zimmertemperatur und Sonnenlicht nach Neumann fast gar nicht; beim Erhitzen auf 150° steigt jedoch die Ausbeute an Jodbenzol bis zu 65%. Mesitylen und Durol werden dagegen nach Töhl schon bei Zimmertemperatur unter lebhafter Reaction jodirt.

Besonders leicht gelingt die Einführung von Jod in Mesitylen bei Gegenwart von Jodsäure:

6 Grm. Mesitylen wurden mit 6 Grm. Jod und 25 Ccm. Eisessig versetzt und darauf eine Lösung von 2 Grm. Jodsäure in 5 Ccm. Wasser hinzugefügt. Die Mischung wurde unter lebhaftem Schütteln über freier Flamme ca. 15 Minuten lang erwärmt, das Reactionsgemisch alsdann mit Wasser und Bisulfitlösung versetzt und das sich abscheidende fast farblose Oel mit Eis abgekühlt. Es erstarrte alsbald zu Krystallen, die direct abfiltrirt werden konnten. Ausbeute: 10 Grm. Jodmesitylen.

Unter denselben Bedingungen lieferten 10 Grm. Benzol keine oder nur sehr geringe Mengen Jodbenzol; 6 Grm. meta-Xylol lieferten 4,9 Grm. Xylol zurück und 1,6 Grm. unreines Jodxylol vom Siedepuukt 140°—220°. (Siedepunkt des reinen Jodxylols 231°.)

### b) Methode und Apparate.

Es wurden je 5 Grm. der zu prüfenden Substanz mit 10 Ccm. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 1 Grm. rothem Phosphor in einem mit angeschliffenem Kühler versehenen Kolben unter Rückfluss gekocht; oder es wurde das Reactionsgemisch in ein Bombenrohr eingeschlossen und auf eine constante Temperatur erhitzt. Bei allen Versuchen wurden diese Mengenverhältnisse eingehalten, die Zeit hingegen variirt.

Zur Erzeugung constanter Temperaturen dienten Heizflüssigkeiten, in deren Dampf die zugeschmolzenen Rohre eingehängt wurden:

Es wurden benutzt:

| | | |
|---|---|---|
| Toluol | Siedepunkt: | 111° |
| Xylol | „ | 140° |
| Anilin | „ | 182° |
| Naphtalin | „ | 218° |
| Chinolin | „ | 238° |
| Diphenylamin | „ | 302°. |

Als Behälter dienten Siederohre aus Glas, wie sie bei den V. Meyer'schen Dampfdichteapparaten üblich sind, die mit einem langen Schutzmantel aus Blech umgeben waren, an der Heizfläche eine Asbestpackung besassen und mit Kork und Steigrohr montirt waren. Für Anilindampf wurde ein ähnlicher Apparat benutzt, der aus einem unten geschlossenen Eisenrohre hergestellt war, dessen oberes Ende durch Wasserspülung kalt gehalten wurde und an dem mittelst Verschraubung ein Siederohr befestigt war.

Die Apparate besassen einen solchen Durchmesser, dass in ihnen bequem 2—3 Rohre gleichzeitig erhitzt werden konnten.

Für die Erhitzung im Naphtalin- und Diphenylamindampf erwiesen sich gewöhnliche, unten zugeschweisste, mit einem Siederohr aus Glas versehene, eiserne Rohre als zweckmässig.

In diese Behälter wurden die Einschmelzrohre, einzeln oder zu zweien oder dreien vereint, mittelst eines Eimers aus Drahtgaze eingehängt. Die durch die Heizflüssigkeiten erzielte gleichmässige Erhitzung erwies sich von gutem Einfluss auf die Haltbarkeit der Einschlussrohre. Nur in verhältnismässig wenigen Fällen trat ein Platzen derselben ein.

Die mit den Substanzen beschickten Rohre wurden nun successive in die verschiedenen Heizflüssigkeiten gebracht und dann festgestellt, bei welcher Temperatur und in welcher Zeit die Abspaltung des Halogens in merklichem Maasse eingetreten war.

### Verarbeitung des Reactionsproduktes.

Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch entweder mit Wasser verdünnt und mit Dampf abgetrieben, oder es wurde das auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Oel direct mittelst einer feinen Pipette abgehoben und untersucht. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden über Natrium destillirt.

### Verwendbarkeit der Methode.

Bei Einhaltung der obigen Versuchsbedingungen wurden Werthe gewonnen, die deutlich einen Unterschied im Verhalten halogenirter Benzole erkennen liessen:

Jodbenzol und Jodxylol (1, 3, 4) wurden gleichzeitig 5 Stunden lang im Xyloldampfe erhitzt. Jodxylol war vollkommen

in m-Xylol verwandelt, während Jodbenzol keine merkbare Veränderung zeigte. p-Jodtoluol blieb, 25 Stunden lang im Xyloldampf erhitzt, nahezu unverändert; war dagegen beim Erhitzen im Anilindampf in 5 Stunden total gespalten.

Jodbenzol war während 5 Stunden im Anilindampf kaum verändert; dagegen wurde es im Naphtalindampf in 5 Stunden vollkommen in Benzol übergeführt.

Selbstverständlich wird Jodbenzol, da die Reaction wie jede andere durch Zeit, Druck und Temperatur beeinflusst wird, auch schon im Xylol- oder Anilindampf zersetzt, doch ist die Spaltung hier nicht so erheblich, dass sie bei den verwandten Versuchsbedingungen zum Ausdruck käme. Die angegebenen Zersetzungstemperaturen sind daher keine absoluten Werthe, sondern nur Vergleichszahlen, die aussagen, dass bei einer bestimmten Temperaur in einer gewissen Zeit und bei Anwesenheit einer bestimmten Menge reagirender Substanz die Spaltung einen gewissen Werth erreicht.

### c) Resultate.

Ueber die Zersetzung des Chlor- und Brombenzols durch Jodwasserstoff fanden sich in der Litteratur keine Angaben. Vom Jodbenzol sagt Kekulé[1]) gelegentlich, dass es bei 250° durch Jodwasserstoff in Benzol verwandelt werde. Die Jodverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols sind nach Nölting gegen kochende Jodwasserstoffsäure beständig[2]); ebenso indifferent verhält sich nach Herzig[3]) o-Bromtoluol.

Es wurde ermittelt, dass unter den gegebenen Bedingungen in 5 Stunden:

Jodbenzol bei 218°
Brombenzol „ 302°
Chlorbenzol „ 375°

vollkommen gespalten werden, dass also die Abspaltbarkeit vom Chlor, zum Brom, zum Jod zunimmt. Einige Fluorderivate zeigten, dass sie weit schwerer, wie die entsprechenden Chlorderivate gespalten werden, so dass das Fluor noch fester als das Chlor im Kern gebunden ist.

---

[1]) Ann. Chem. 137, 161.
[2]) Ber. 19, 136. [3]) Vergl. auch Töhl, Ber. 26, 1109.

Dieser erhebliche Unterschied im Verhalten der Halogene ermöglicht es, aus Verbindungen mit verschiedenen Halogenatomen eines nach dem anderen herauszuschälen. Hierfür einige Beispiele:

| | | | |
|---|---|---|---|
| o-Chlorbrombenzol | 302° | 50% | $C_6H_5Cl$. |
| o-Chlorjodbenzol | 218° | 85% | „ |
| m-Chlorjodbenzol | 218° | 70% | $C_6H_5Cl$. |
| m-Bromjodbenzol | 250° | 90% | $C_6H_5Br$. |

Die Zersetzungstemperaturen für Fluor- und Chlorverbindungen liegen sehr hoch. Es wurde daher zunächst der Einfluss der Alkyle bei den Brom- und Jodderivaten genau studirt, und später in einigen besonderen Fällen die völlige Uebereinstimmung dieser Halogene mit dem Chlor und Fluor dargethan.

Die zur Untersuchung benutzten Halogenverbindungen wurden, soweit irgend möglich, aus den gut charakterisirten Basen mittelst der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen.

Die Untersuchung der drei Jodtoluole ergab, dass sie, im Gegensatz zum Jodbenzol, schon beim Erhitzen im Anilindampf nach 5 Stunden vollkommen zersetzt waren. Werden sie dagegen nur 2 Stunden lang erhitzt, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied:

| | |
|---|---|
| o- und p-Jodtoluol lieferten | 90% Toluol |
| m-Jodtoluol lieferte | 60% Toluol. |

Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, dass dieser Befund kein zufälliger war, denn stets wurde ungefähr $^1/_3$ m-Jodtoluol unverändert zurückerhalten.

Unter etwas veränderten Bedingungen trat dieser Unterschied noch weit mehr hervor:

10 Grm. o-Jodtoluol, Siedep. 208°, lieferten mit 15 Ccm. Jodwasserstoffsäure und 1,5 Grm. rothem Phosphor in 2 Stunden im Anilindampf: 3 Grm. Toluol und 2,9 Grm. Jodtoluol (Siedep. 120°—210°) zurück.

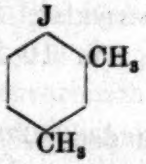
10 Grm. m-Jodtoluol lieferten unter denselben Bedingungen: 8 Grm. m-Jodtoluol zurück und nur 0,7 Grm. Toluol.

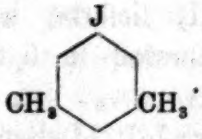
Als die Versuche auf 5 Stunden ausgedehnt wurden, blieb das Resultat fast das gleiche.

Damit war die gleichartige Wirkung einer Methylgruppe auf die Abspaltbarkeit des Halogens in ortho- und para-Stellung erwiesen und zugleich festgestellt, dass der

Einfluss des Methyls in meta-Stellung weniger intensiv ist. — Noch deutlicher trat dieses Verhältniss bei den Jodxylolen zu Tage:

4-Jod-m-Xylol (I) wird beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden zu 50%, in 10 Stunden vollkommen gespalten. Im Rohr bei 140° ist die Spaltung schon in 5 Stunden beendet.

I. 

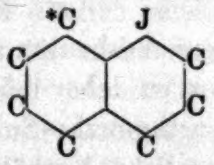

II. 

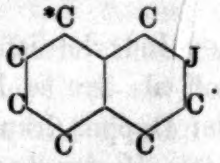

1,3,5-Jodxylol (II), das beide Alkyle in meta-Stellung enthält, bleibt beim Kochen mit Jodwasserstoff unverändert während es bei 140° in 5 Stunden nur 20% Xylol lieferte.

---

Auch das Verhalten der beiden Jodnaphtaline bestätigte diese Regelmässigkeit.

Das $\alpha$-Jodnaphtalin (I): kann man als ein Jodbenzol betrachten, in dessen ortho-Stellung sich ein Substituent[1]) befindet; das $\beta$-Jodnaphtalin (II) würde dagegen, nach dieser Auffassung, ein meta-substituirtes Jodbenzol sein.

I. 


II. 


Beim Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor verhalten sich in der That die beiden Jodnaphtaline verschieden: $\alpha$-Jodnaphtalin wird, wie schon Nölting[2]) beobachtete, leicht zersetzt; $\beta$-Jodnaphtalin bleibt unter denselben Bedingungen unverändert. Beim Erhitzen im Xyloldampf wird jedoch auch hier das Jod abgespalten, jedoch gleichzeitig Wasserstoff aufgenommen unter Bildung von Tetrahydronaphtalin. — Analog verhalten sich $\alpha$- und $\beta$-Bromnaphtalin.

---

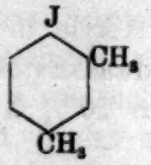
Nachdem mit Sicherheit festgestellt war, dass Alkyle in ortho- und para-Stellung die Abspaltbarkeit des Halogens er-

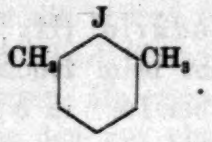
[1]) Vergl. V. Meyer u. Loon, Ber. 29, 844. [2]) Ber. 19, 136.

höheo, liess sich erwarten, dass durch Verdoppelung dieser Factoren die Abspaltung des Halogens einer Steigerung fähig sei. Da die para-Stellung nur einmal im Benzolkern vorhanden ist, würden also in erster Linie ortho-ortho- und ortho-para-ständige Alkyle eine erhöhte Reactionsfähigkeit des Halogens bedingen.

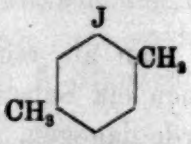
Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt: Jod-m-Xylol (I) lieferte, wie bereits berichtet, beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden 60%; in 10 Stunden 90% m-Xylol.

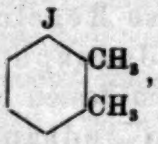
v-Jodxylol (II) lieferte in 5 Stunden 80% m-Xylol.

I. 

II. 

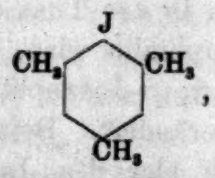
Dagegen wurden Jod-p-Xylol (III) und Jod-o-Xylol (IV)

III. 

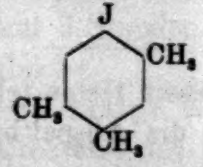
IV. 

beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden nur spurenweise zersetzt.

Das v-Jodxylol lieferte etwas höhere Ausbeuten an Kohlenwasserstoff als das as-Jodxylol, und es ist daher möglich, dass ausser der Doppelwirkung der beiden ortho-ortho-Substituenten in gewissem Umfange auch noch räumliche Verhältnisse mitwalten.

Jodmesitylen, 

lieferte beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden 50% Mesitylen, beim Erhitzen auf 140° 90%.

Jodpseudocumol, 

erwies sich dagegen beständiger als Jodmesitylen. Es wurde

beim Kochen mit Jodwasserstoff kaum angegriffen; bei 140° dagegen ebenfalls gespalten.

Wie das Jod, verhält sich auch das Brom und das Chlor. Chlormesitylen wird bei 218° gespalten; Chlor-m-Xylol bei 260°. Chlorbenzol war bei 300° und 350° in 5 Stunden noch unzersetzt und erst bei 375° zu 75% in Benzol verwandelt.

o- und p-Bromtoluol wurden bei 250°; 1,3,4-Bromxylol und Brommesitylen bei 218° vollkommen gespalten. Für einige dieser Halogenverbindungen liegt die Spaltungstemperatur tiefer. So wird Brommesitylen schon bei 182° in Mesitylen übergeführt. Es wurde jedoch die beim Jod dargethane Regelmässigkeit in dieser Reihe nicht besonders geprüft.

---

Die Abspaltung des Halogens ist bisweilen dort von Interesse, wo es gilt, den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu ermitteln. In einem besonderen Falle, den ich mit Zustimmung des Herr Prof. Jannasch mittheile, hat sie sich bereits bewährt:

Dibrommesitylen und Dibrompseudocumol sind zwei Substanzen, die in ihren äusseren Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich sind. Es handelte sich darum, zu entscheiden, ob sie nicht identisch seien. Durch Behandeln mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor bei 180°—200° konnte aus ihnen mit Leichtigkeit Mesitylen und Pseudocumol erhalten werden, die durch ihre Nitroderivate und Ketonverbindungen leicht charakterisirt werden konnten.[1])

Der Einfluss, den die Methylgruppen auf die Abspaltbarkeit des Halogens ausüben, regte die Frage an, ob die Halogene unter einander sich in ähnlicher Weise im Sinne der ortho-para-Regel beeinflussen können. Die Frage ist mit nein zu beantworten.

Brombenzol, p-Dibrombenzol, s-Tribrombenzol, 1,3,4,5-Tetrabrombenzol, Hexabrombenzol lassen einen erheblichen Unterschied in Bezug auf die Abspaltbarkeit des Broms nicht erkennen. Sie wurden bei ca. 300° sämmtlich in Benzol verwandelt.

---

[1]) Hinrichsen, Dissert., Heidelberg 1899.

Jodbenzol, o-Dijod- und p-Dijodbenzol wurden bei 218° gleichmässig leicht zerlegt. — Benzole mit verschiedenen Halogenen gestatteten, wie schon erwähnt wurde, eine successive Herausnahme desselben. Gespalten werden sie bei den für die betreffenden Halogene ermittelten Temperaturen, z. B. die Chlorjodbenzole bei 218° unter Bildung von Chlorbenzol.

Einen ähnlichen Einfluss, wie die Methylgruppe auf die Abspaltbarkeit des Halogens, übt dagegen die Oxygruppe aus.

Während z. B. Jodbenzol erst bei 218° gespalten wird, verliert Jodphenol schon beim Kochen mit Jodwasserstoff sein Jod vollkommen. Der Einfluss der Oxygruppe auf die Abspaltung des Halogens ist also ein weit intensiverer. Weiterhin zeigte sich, dass derselbe in ortho- und para-Stellung mehr hervortritt, als in der meta-Stellung:

o-Bromphenol lieferte beim Kochen mit HJ in 5 Std. 50 %; bei 140° 100 % Phenol.

p-Bromphenol lieferte beim Kochen mit HJ in 5 Std. 50 %; bei 140° 100 % Phenol.

m-Bromphenol lieferte beim Kochen mit HJ in 5 Std. —%; bei 150° 100 % Phenol.

Aehnliche Beobachtungen liegen von Herzig[1]) für das Tetrabromorcin, Dibromäthylorcin und von Benedickt[2]) bezüglich des Tribromphloroglucins vor. Auch Trichlororcin wird nach Stenhouse bei 180° durch Jodwasserstoff chlorfrei.[3]) In allen diesen Verbindungen befinden sich zum Bromatom in ortho-, diortho- oder in orthopara-Stellung Oxygruppen, durch deren Anwesenheit die Abspaltung des Broms wesentlich erleichtert wird.

Auch die von Herzig[4]) beobachtete Abspaltbarkeit des Broms aus Oxycarbonsäuren ist wahrscheinlich nur auf das Vorhandensein der Oxygruppen zurückzuführen, da die Wirkung der Carboxylgruppe auf die Beweglichkeit des Halogens ohne erheblichen Einfluss erscheint:

---

[1]) Monatshefte f. Chem. XVIII, 708; XI, 316.
[2]) Monatshefte f. Chem. IV, 604.
[3]) Ann. Chem. 163, 175.
[4]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien, Bd. 107, März 1898.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| o-Brombenzoësäure | mit | Jodwasserstoff | gekocht | in 10 Std. | — % | Phenol |
| o-Bromphenol | „ | „ | „ | in 10 Std. | 100 % | „ |
| o-Jodbenzoësäure | „ | „ | „ | in 10 Std. | — % | „ |
| o-Jodphenol | „ | „ | „ | in 2 Std. | 100 % | „ |
| o-Jodoxybenzoësäure [1]) | | „ | „ | | | (jodfrei.) |

Die meisten der zur Spaltung benutzten Halogenderivate sind in der Litteratur bereits genau beschrieben. Sie wurden nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt und sorgfältig gereinigt. Es kann daher bei vielen von einer nochmaligen Angabe der Konstanten Abstand genommen werden. Soweit eine Ergänzung oder Verbesserung der von anderen Fachgenossen gewonnenen Resultate erzielt wurde, ist sie kurz angegeben. Verbindungen, die für die vorliegenden Zwecke neu dargestellt wurden, sind dagegen ausführlich beschrieben.

## Halogenderivate des Benzols.

Chlorbenzol wurde bei 302° in 5 Stunden nicht verändert, Brombenzol in 5 Stunden bei 182° und 218° und Jodbenzol in 5 Stunden bei 182° nicht zersetzt.

Durch Erhöhung der Concentration der Jodwasserstoffsäure wurde die Spaltungstemperatur nicht merklich beeinflusst: 5 Grm. Jodbenzol lieferten mit 10 Ccm. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 1 Grm. rothem Phosphor, 5 Stunden lang auf 182° erhitzt, 4,2 Grm. Jodbenzol zurück.

| | | Z. | t.° | Benzol |
|---|---|---|---|---|
| Spaltung von: | Chlorbenzol, $C_6H_5Cl$ | 5 Std. | 375° | 70 % |
| „ „ | Brombenzol, $C_6H_5Br$ | 5 Std. | 302° | 80 % |
| „ „ | Jodbenzol, $C_6H_5J$ | 5 Std. | 218° | 85 %. |

Benzole mit mehreren gleichartigen Halogenen zeigten ein Verhalten, das sich nicht wesentlich von dem der Monosubstitutionsprodukte unterschied.

o-Dijodbenzol, $C_6H_4J_2$ [2]) wurde aus o-Jodanilin dargestellt. Die Ausbeute dieser Base aus o-Jodnitrobenzol ist nicht besonders gut. Es scheint, als ob bei der Reduktion gleichzeitig Jod unter Bildung von Anilin abgespalten wird. Dass o-Jodanilin leicht in Anilin übergehen kann, zeigte das

[1]) Kekulé, Ann. Chem. 131, 225.
[2]) Gazz. Chim. 17, 491.

Verhalten der Base gegen Jodwasserstoffsäure, welche o-Jodanilin beim Kochen leicht in Anilin überführt. p-Jodanilin erwies sich dagegen beständiger. Es wurde erst bei 140° zu Anilin reducirt.

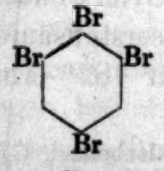
o-Dijodbenzol zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 27°. In 5 Stunden lieferte es bei 218° 70% Benzol.

p-Dijodbenzol[1]), $C_6H_4J_2$, zeigte dasselbe Verhalten; in 5 Stunden lieferte es 75% Benzol; aus 5 Grm. Dijodbenzol wurden 0,9 Grm. Benzol erhalten.

p-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2$[2]), wurde von Kahlbaum bezogen. In 5 Stunden lieferte es bei 302° 50% Benzol neben unverändertem Brombenzol. In 10 Stunden war die Spaltung bei 302° vollkommen beendet.

s-Tribrombenzol[3]), 1,3,5, wurde aus Tribromanilin bereitet. Bei 250° blieb es während 5 Stunden unverändert; bei 302° zerfiel es in Benzol und Brombenzol.

Perbrombenzol[4]), $C_6Br_6$. Bei 302° wurde es in 5 Stunden in Brombenzol verwandelt, bei niederer Temperatur wurde es so gut wie gar nicht verändert. Das erhaltene Brombenzol lieferte, wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich, bei längerem Erhitzen ebenfalls Benzol.

Das Tetrabrombenzol[5]) 

,

wurde aus Tribromanilin nach der Sandmeyer'schen Reaction erhalten. Es wurde untersucht, um festzustellen, ob das Bromatom der Stellung 2 leichter eliminirbar sei, als die übrigen. Bei der systematischen Prüfung zeigte es sich, dass Tetrahrombenzol unter 302° nicht verändert wurde, oberhalb dieser Temperatur jedoch Brombenzol lieferte. Das Bromatom der Stellung 2 verhält sich demnach nicht wesentlich anders, als die übrigen.

---

[1]) Z. Ch. 1866, 688. [2]) Ann. Chem. 133, 51; 164, 162.
[3]) Ann. Chem. 191, 206; Am. Journ. 12, 167; 14, 335.
[4]) Ann. Chem. 231, 189.
[5]) Ber. 7, 1564.

## Benzole mit ungleichartigen Halogenen.

o-Chlorjodbenzol[1]) wurde aus o-Chloranilin bereitet. Das rohe Jodid wurde mit Bisulfitlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum destillirt. Siedepunkt bei 16 Mm. 109°—110°. Chlorjodbenzol ist ein farbloses Oel, das sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck stets etwas färbt. Siedep. 234°—235° bei 760 Mm.

Nach 5 Stunden lieferte es bei 218° 90% Chlorbenzol; doch betrug die Ausbeute in einem anderen Versuch schon nach 3 Stunden 85%. 7,5 Grm. Chlorjodbenzol gaben durchschnittlich 3,2 Grm. Chlorbenzol.

p-Chlorjodbenzol[2]), $C_6H_4JCl$, wurde aus p-Jodanilin dargestellt. Schmelzp. 56°.

Es war nach 5 Stunden bei 218° zu 80% in Chlorbenzol verwandelt.

m-Chlorjodbenzol, $C_6H_4JCl$, wurde ganz analog aus m-Jodanilin oder, bei einem zweiten Versuche, aus m-Chloranilin gewonnen. Siedep. 230°.

0,1524 Grm. Substanz gaben 0,1039 Grm. AgCl + AgJ.

| Berechnet für $C_6H_4JCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl + J = 68,06 | 68,17%. |

m-Chlorjodbenzol lieferte in 5 Stunden bei 218° 70% Chlorbenzol.

m-Bromjodbenzol[3]), $C_6H_4BrJ$, wurde nach Körner aus m-Bromanilin bereitet. Siedep. 120° bei 18 mm. Bei 218° wurde es in 3 Stunden kaum verändert; in 8 Stunden zu 50% in Brombenzol gespalten. Bei 250° lieferte es in 5 Stunden 90% $C_6H_5Br$. Aus 5 Grm. Bromjodbenzol wurden 2,5 Grm. Brombenzol erhalten.

o-Chlorbrombenzol, $C_6H_4ClBr$, wurde aus o-Bromanilin dargestellt. Es ist ein fast farbloses Oel vom Siedep. 195°.

0,2031 Grm. Substanz lieferten 0,1181 Grm. AgCl + Br.

| Berechnet für $C_6H_4ClBr$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl + Br = 58,22 | 58,14%. |

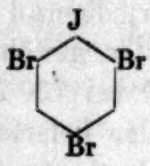
---

[1]) Ann. Chem. 176, 43.

[2]) Jahresber. 1866, S. 455; 1875, S. 319.

[3]) Gazz. Chim. 4, 339.

Nach 5 Stunden war es im Diphenylamindampf zu 50% in Chlorbenzol gespalten. Nach zehn Stunden betrug die Menge des letzteren 80%.

s-Tribromjodbenzol[1]), 


lieferte erst beim Erhitzen auf 250° Tribrombenzol; bei 218° wurde es in 5 Stunden kaum verändert. Das Jodatom verhält sich demnach in Bezug auf Abspaltbarkeit kaum verschieden von dem des Jod- oder Dijodbenzols.

## Halogenderivate des Toluols.

Jodtoluole, $C_6H_4.(CH_3).J$. Die drei Jodtoluole wurden aus den entsprechenden Toluidinen nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen:

Die Spaltung ergab:

| | Z. | t.° | Toluol |
|---|---|---|---|
| o-Jodtoluol | 2 Std. | 182° | 90% |
| p-Jodtoluol | 2 Std. | 182° | 90% |
| m-Jodtoluol | 2 Std. | 182° | 60%. |

Bromtoluole, $C_6H_4.(CH_3).Br$.

Die Spaltung ergab:

| | Z. | t.° | Toluol |
|---|---|---|---|
| o-Bromtoluol | 5 Std. | 250° | 90% |
| p-Bromtoluol | 5 Std. | 250° | 90% |
| Pentabromtoluol | 5 Std. | 302° | 80%. |

Chlortoluole, $C_6H_4.(CH_3).Cl$.

Die Spaltung ergab:

| | Z. | t.° | Toluol |
|---|---|---|---|
| o-Chlortoluol | 5 Std. | 302° | 80% |
| p-Chlortoluol | 5 Std. | 302° | 80%. |

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 119.

## Halogenderivate des Naphtalins.

$\alpha$-Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$, wird, wie schon Nölting[1]) berichtet, beim Kochen mit Jodwasserstoff in Naphtalin verwandelt.

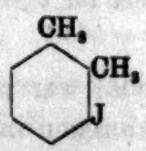
$\beta$-Jodnaphtalin[2]) konnte leicht aus $\beta$-Naphtylamin dargestellt werden. Es blieb beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor vollkommen intact. 5 Grm. $\beta$-Jodnaphtalin wurden mit 10 Ccm. Jodwasserstoff und 1 Grm. rothem Phosphor 5 Stunden lang gekocht; es wurden 4,3 Grm. Jodnaphtalin zurückerhalten. — Bei 140° wurde es dagegen unter Abspaltung des Jods zu Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$, reducirt. Aus 5 Grm. Jodnaphtalin wurden 1,9 Grm. der Tetrahydroverbindung erhalten, statt 2,5 Grm. der Theorie. Bemerkenswerth ist, dass Naphtalin bei dieser Temperatur in 5 Stunden nicht hydrirt wurde, und auch beim 10stündigem Erhitzen auf 182° unverändert blieb.

4 Grm. $\alpha$-Bromnaphtalin[3]), $C_{10}H_7Br$, lieferten bei 140° nach 12 Stunden 2 Grm. Tetrahydronaphtalin.

$\beta$-Bromnaphtalin[4]), das den gleichen Bedingungen unterworfen wurde, blieb unverändert. Es wurde erst bei 182° in 12 Stunden in Tetrahydronaphtalin verwandelt.

$\alpha$-Chlornaphtalin blieb beim Erhitzen auf 182° in 10 Stunden fast unverändert.

## Halogenderivate methylirter Benzole.

1,2-Dimethyl-3-jodbenzol, 

,

wurde aus (v) o-Xylidin[5]) nach der Sandmeyer'schen Reaction erhalten.

Das rohe Jodid wurde mit Bisulfitlösung entfärbt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Es

---

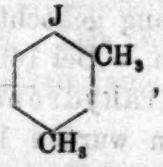
[1]) Ber. 19, 135. [2]) Ber. 14, 804.
[3]) Ann. Chem. 135, 41. [4]) Das. 183, 268; Ber. 18, 1941.
[5]) Ber. 18, 2671.

war nach einmaliger Rectification vollkommen farblos und siedete unter 15 Mm. Druck bei 125°—126°.

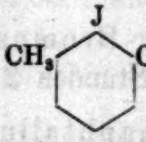
0,211 Grm. Substanz lieferten 0,2056 Grm. AgJ.

| Berechnet für $C_8H_9J$: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 54,64 | 54,6 %. |

Beim Kochen mit Jodwasserstoff trat in 5 Stunden nur spurenweise Zersetzung ein. Bei 140° wurde das Jodid zu 90% in o-Xylol gespalten.

1,3-Dimethyl-4-jodbenzol[1]), 

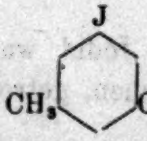
lieferte beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden 60%, in 10 Stunden 90% m-Xylol. Beim Erhitzen auf 140° wurde es in 5 Stunden vollkommen gespalten.

1,3-Dimethyl-2-jodbenzol, 

wurde aus dem schwer zugänglichen benachbarten m-Xylidin[2]) bereitet. Die Base war über das Acetylderivat gereinigt und vollkommen rein. 6 Grm. der Base lieferten, in der üblichen Weise diazotirt und mit Jodkalium behandelt, 7 Grm. eines farblosen, mit Dampf leicht destillirbaren Oeles vom Siedep. 228°—230°.

| Berechnet für $C_8H_9J$: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 54,64 | 54,63 %. |

1-3-2-Jodxylol war nach fünfstündigem Kochen mit Jodwasserstoff vollkommen in Xylol gespalten. Aus 5 Grm. wurden 2 Grm. m-Xylol gewonnen.

1,3-Dimethyl-5-jodbenzol, 

wurde aus s-Xylidin[3]) über die Diazoverbindung dargestellt.

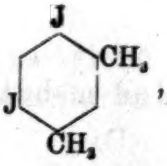
---

[1]) Ber. 23, 1634. [2]) Das. 17, 2430. [3]) Das. 18, 362.

Es ist ein farbloses, mit Dampf leicht flüchtiges Oel vom Siedep. 228°.

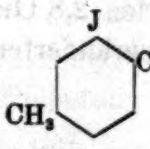
| Berechnet für $C_8H_9J$: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 54,64 | 54,59 %. |

Beim Kochen mit Jodwasserstoff wurde das Jodid in 5 Stunden nicht verändert; bei 140° wurde es zu 15% und bei 182° in 5 Stunden zu 90% gespalten.

1,3-Dimethyl-4-6-dijodbenzol[1]) 

,

ging beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140° vollkommen in m-Xylol über.

1,4-Dimethyl-2-jodbenzol, 

.

p-Xylidin wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Diazolösung mit Jodkaliumlösung versetzt. Das sich abscheidende Rohöl wurde mit Bisulfit entfärbt und mit Dampf übergetrieben.

Jod-p-xylol siedet bei 229°.

| Berechnet für $C_8H_9J$: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 54,64 | 54,6 %. |

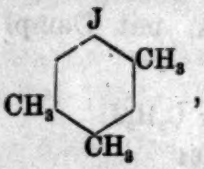
Es blieb beim Kochen mit Jodwasserstoff in 5 Stunden unverändert, wurde dagegen bei Erhitzen auf 140° in 5 Stunden leicht gespalten.

Jodmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3J$, wurde theils aus Mesitylen, Jod und Jodsäure, theils aus Mesidin[2]) bereitet.

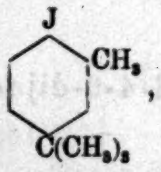
Beim Kochen mit Jodwasserstoff war es nach 5 Stunden zu 50%, nach 10 Stunden zu 90% in Mesitylen verwandelt. Im Toluoldampf und Xyloldampf wurde es ebenfalls in 5 Stunden vollkommen zersetzt.

---

[1]) Ber. 23, 1635; 26, 1105.
[2]) Ann. Chem. 147, 3.

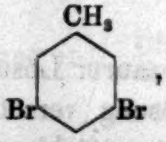
Jodpseudocumol[1]),  ,

wird schwerer als Jodmesitylen angegriffen. Beim Kochen mit Jodwasserstoff blieb es in fünf Stunden unverändert, ebenso wurde es in 5 Stunden im Toluoldampf nicht gespalten. Bei 140° lieferte es in 5 Stunden 85% Pseudocumol.

4-Jod-m-butyltoluol[2]),  ,

wurde aus dem entsprechenden Butyltoluidin bereitet.

6 Grm. des Jodides lieferten beim Kochen mit Jodwasserstoff in 10 Stunden 2,8 Grm. Butyltoluol, Siedep. 186°—188°, neben etwas unverändertem Jodid.

s-Dibromtoluol[3]),  ,

wurde aus 3,5 Grm. Dibrom-4-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe erhalten. Diese Base wurde folgendermaassen gewonnen:

53 Grm. p-Toluidin wurden in 200 Grm. concentrirter Salzsäure und zwei Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Kühlen und Zusatz von Eisstücken kalt gehalten. Dazu wird gesetzt eine Lösung von: 160 Grm. Brom in 100 Grm. Bromkali und ein Liter Wasser. Der röthlich gefärbte Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und unter Wasser geschmolzen. Die erhaltene Rohbase (120 Grm.) bildet eine derbe, strahlige Masse. Der Schmelpunkt der umkrystallisrten Base lag bei 73°.

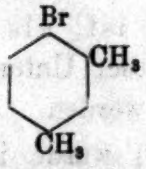
Die Amidogruppe wurde nach der beim Tribromanilin[4]) gegebenen Methode entfernt.

---

[1]) Ann. Chem. 243, 233. [2]) Ber. 17, 2325.
[3]) Ann. Chem. 168, 188.
[4]) Ann. Chem. 191, 206; Am. Journ. 12, 167; 14, 335.

Bei 250° wurde das Dibromtoluol in 5 Stunden in m-Bromtoluol verwandelt.

as. Brom-m-xylol[1]),



Es wurde aus 1,3,4-Xylidin dargestellt. Spaltung: Bei 182° blieb es unverändert, bei 218° wurde es in 5 Stunden in Xylol (90%) verwandelt.

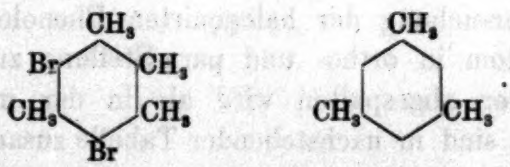
Brommesitylen[2]) und Dibrommesitylen[3]) wurde durch directe Bromirung des Kohlenwasserstoffes bereitet.

Die Spaltung ergab:

| | Zeit | 140° | 182° | 218° | |
|---|---|---|---|---|---|
| Brommesitylen | 5 Std. | — | 90% | 90% | Mesitylen |
| Dibrommesitylen | 5 Std. | — | 50% | 60% | „ |
| „ | 10 Std. | — | 90% | 90% | „ |

Ueber das Verhalten des Dibrompseudocumols hat Hinrichsen[4]), wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, berichtet.

Dibromdurol[5]) und Dibromisodurol[6]) wurden ebenfalls beim Erhitzen auf 180° gespalten. Erhitzt man Dibromisodurol auf 240° während 5 Stunden, so zerfällt es unter Entfernung der Bromatome und Abspaltung einer Methylgruppe in Mesitylen.



Besonders interessant ist die dadurch constatirte leichte Abspaltbarkeit einer Methylgruppe aus dem Isodurol, und diese Beobachtung hat mich veranlasst, eine Anzahl von Benzolkohlenwasserstoffen auf die Abspaltbarkeit der Alkylgruppen zu prüfen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass

---

[1]) Ann. Chem. 147, 31.
[2]) Ber. 19, 212. [3]) A. a. O.
[4]) Dissert. Heidelberg 1899. [5]) Zeitschr. f. Chem. 1870. 161.
[6]) Ber. 8, 356.

allgemein von drei am Kern befindlichen, benachbarten Alkylen die mittelständige Alkylgruppe leichter abspaltbar ist, als die beiden äusseren. — Ueber die Resultate dieser Untersuchung wird später im Zusammenhang berichtet werden.

Chlormesitylen[1]) wurde in 5 Stunden bei 218° vollkommen zu Mesitylen reducirt.

Fluorpseudocumol[2]) wurde dagegen in 8 Stunden bei 218° noch nicht zersetzt, und war auch beim Erhitzen auf 302° nicht verändert. Ebenso verhielt sich das Fluorxylol.

---

Erwähnt sei, dass die Reduktion mit Jodwasserstoff in der Reihe des Thiophens nicht verwendbar ist, da der Thiophenkern durch Jodwasserstoff tiefgreifend zersetzt wird.

Thiophen wird durch Jodwasserstoff bei 140° unter Bildung von Schwefelwasserstoff, freiem Schwefel und jodhaltiger Kohle total zerstört.

Dibromthiophen[3]) reagirt schon beim Kochen mit Jodwasserstoff lebhaft, wobei es verharzt.

---

## Halogenirte Phenole und Phenoläther.

Die Untersuchung der halogenirten Phenole ergab, dass ein Halogenatom in ortho- und para-Stellung zur Hydroxylgruppe leichter abgespalten wird als in der meta-Stellung. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

| | Zeit | HJ 127° | 111° | 140° | 182° | 218° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| o-Jodphenol[4]) | 5 Std. | 90 % | — | — | — | — | Phenol |
| o-Bromphenol[5]) | 5 Std. | 50 % | — | — | — | — | „ |
| p-Bromphenol[6]) | 5 Std. | 50 % | — | — | — | — | „ |

[1]) Ann. Chem. 150, 323.

[2]) Fluorpseudocumol und Fluorphenetol wurden mir in liebenswürdigster Weise von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig überlassen.

[3]) Ber. 18, 1489.

[4]) Ann. Chem. 241, 68. [5]) Ber. 8, 362.

[6]) Ber. 7, 1176; Ann. Chem. 234, 138.

| | Zeit | HJ 127° | 111° | 140° | 182° | 218° | Phenol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m-Bromphenol [1]) | 5 Std. | — | — | 50 % | — | — | „ |
| o-Chlorphenol [2]) | 5 Std. | — | — | 50 % | — | — | „ |
| p-Chlorphenol [3]) | 5 Std. | — | — | 80 % | — | — | „ |
| m-Chlorphenol | 5 Std. | — | — | — | 80 % | — | „ |
| o-Jodphenetol [4]) | 5 Std. | — | 90 % | — | — | — | „ |
| p-Jodphenetol [5]) | 5 Std. | — | 90 % | — | — | — | „ |
| o-Bromphenetol [6]) | 5 Std. | — | 90 % | — | — | — | „ |
| p-Bromphenetol [7]) | 5 Std. | — | 90 % | — | — | — | „ |
| o-Chlorphenetol [8]) | 5 Std. | — | — | — | 85 % | — | „ |
| Phenetol | 5 Std. | — | — | — | 85 % | — | „ |
| p-Fluorphenetol [9]) | 5 Std. | — | — | — | — | — | „ |

Tribromphenol wurde bei 140° in 5 Stunden zu 30 % in Phenol verwandelt, bei 182° dagegen zu 80 % in derselben Zeit.

Bemerkenswerth ist, dass Jod- und Bromphenetol leichter verseift werden, als Phenetol selbst, und dass Fluorphenetol die Aethoxylgruppe wieder schwieriger abspaltet als Phenetol.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ber. 7, 905. [2]) Ann. Chem. 176, 39. [3]) Das. 176, 30.
[4]) Ber. 31, 1714. [5]) Das. 29, 2595. [6]) Das. 27, 261.
[7]) Jahresber. 1870, 548. [8]) Ann. Chem. 176, 39.
[9]) D.R.P. 96153, 1898.

# Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

## Untersuchungen in der Biazolreihe II;

von

M. Busch.

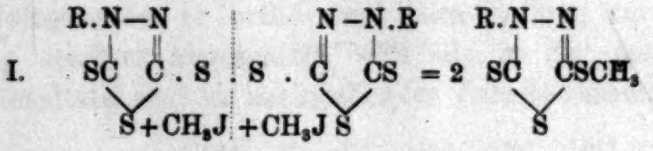
Im Nachstehenden gebe ich die experimentellen Daten einer kleinen Untersuchung, deren wesentliches Ergebniss bereits eingangs der ersten Abhandlung[1]) mitgetheilt wurde.

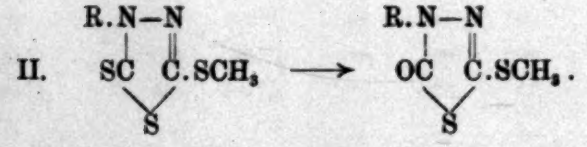
## 14. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone;

von

E. Lingenbrink.

Die Dithiobiazolondisulfide werden beim Erhitzen mit Jodmethyl unter Methylirung in ihre beiden Hälften zerlegt, während gleichzeitig unter dem Einfluss des bei der Reaction frei werdenden Halogens eine Oxydation, bezw. der Ersatz eines Schwefelatoms durch Sauerstoff stattfindet; der Process vollzieht sich in den beiden folgenden Phasen:





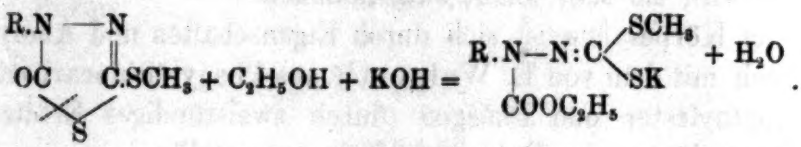
Da die resultirenden Biazolone als Sulfide Halogen anzulagern vermögen, so findet man in der Reactionsflüssigkeit

---

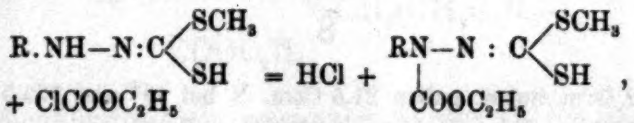
[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 25 u 187

gewöhnlich auch grössere oder geringere Mengen der betreffenden Jodadditionsprodukte. Die Identität der entstandenen Verbindungen mit den aus den betreffenden Dithiocarbazinsäuremethylestern und Phosgen darstellbaren Thiobiazolonmethylsulfiden[1]) gab uns die Erklärung für den Verlauf des eben erwähnten Processes.

Unter dem Einfluss von alkoholischem Kali erfolgt eine Sprengung des Thiobiazolonringes im Sinne der Gleichung:



Bei Anwendung von methylalkoholischem Kali resultirt analog der $\alpha$-Carbonsäuremethylester des Dithiocarbazinsäureesters. Diese Ester lassen sich auch glatt aus den Dithiocarbazinsäuremethylestern und Chlorkohlensäureester synthetisiren, z. B.



womit zugleich der Beweis für die Constitution der Spaltungsprodukte der Biazolone erbracht ist.

## Phenyldithiobiazolondisulfid und Jodmethyl.

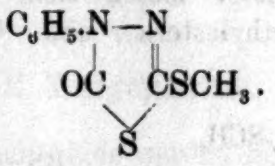
3 Grm. Disulfid wurden in 60 Ccm. Methylalkohol fein suspendirt und mit der für 2 Mol. berechneten Menge Jodmethyl 3—4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt; das Rohr enthielt nach dem Erkalten eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, in der sich eine geringe Menge glänzender, brauner Nädelchen abgeschieden hatte, das oben erwähnte Jodadditionsprodukt. Die Lösung wurde bis auf etwa ein Drittel eingeengt, mit Bisulfit-Lösung entfärbt und alsdann reichlich Wasser

[1]) Vergl. die erste Abhandlung.

hinzugefügt; das dabei als schwach-gelbliches Oel niederfallende Reactionsprodukt erstarrt in einer Kältemischung bald zu einem Krystallkuchen, der behufs Reinigung von anhaftendem Oel befreit und dann in der eben genügenden Menge lauwarmen, verdünnten Alkohols gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt der Körper bei guter Kühlung in schönen, farblosen Nadeln, die bei 42° schmelzen. Die Substanz besitzt weder sauren noch basischen Charakter; von organischen Solventien wird sie sehr leicht aufgenommen.

Der Körper erweist sich durch Eigenschaften und Analyse identisch mit dem von E. Wolpert[1]) aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester und Phosgen (durch zweistündiges Erhitzen der Benzollösung im Rohr auf 100°) dargestellten

Phenylthiobiazolonmethylsulfid,



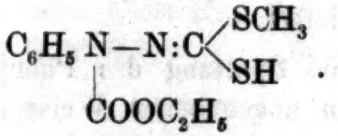
0,1952 Grm. Subst. gaben 21,6 Ccm. N bei 19° und 739,5 Mm. B.
0,2455 Grm. Subst. lieferten 0,506 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_9H_8N_2S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,50 | 12,38 % |
| S | 28,57 | 28,30 „ . |

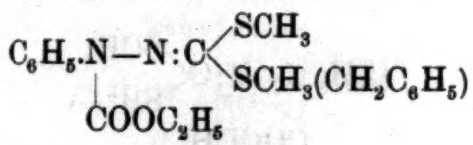
Spaltung des Thiobiazolons: Das vorliegende Produkt wird mit alkoholischem Kali so lange erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt; es genügt dazu gewöhnlich ein einmaliges kurzes Aufkochen. Die Flüssigkeit wird alsdann reichlich mit Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert und das dabei zur Abscheidung kommende zähflüssige Oel mit Aether aufgenommen. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand erstarrt beim Behandeln mit wenig Alkohol bald zu einer krystallinischen Masse; durch Umkrystallisiren aus Aether-Gasolin erhält man den neuen Körper in sehr schönen, wohl ausgebildeten, wasserklaren Säulen, deren

[1]) Inaug.-Dissert., Erlangen 1899, S. 35.

Schmelzpunkt bei 101° liegt. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Gasolin. Das Ergebniss der Analyse, wie die unten angeführte Synthese, kennzeichnen die Verbindung als Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester, und zwar ist in ihr mit Rücksicht auf ihre saure Natur — sie löst sich in Aetzalkali wie auch bei gelindem Erwärmen in Alkalicarbonat und Ammoniak — eine Hydrosulfürgruppe anzunehmen, entsprechend der Formel



Jodmethyl wie Benzylchlorid setzen sich mit dem Kaliumsalz dieses Esters bereits in der Kälte um, jedoch konnten die entstandenen Hydrazone der Form



nur als dickflüssige Oele gewonnen werden (vergl. die folgende Abhandlung).

0,1505 Grm. Subst. gaben 0,0784 Grm. $H_2O$ und 0,2675 Grm. $H_2O$
0,225 Grm. Subst. gaben 21,8 Ccm. N bei 21° und 733 Mm. B.
0,1879 Grm. Subst. gaben 0,3325 Grm. $BaSO_4$.

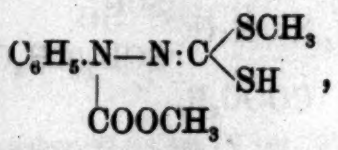
| | Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 5,18 | 5,78 % |
| C | 48,88 | 48,43 „ |
| N | 10,37 | 10,63 „ |
| S | 23,70 | 24,30 „. |

Die Darstellung des Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylesters aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester und Chlorkohlensäureäthylester verläuft sehr glatt, wenn man die Componenten in Benzollösung bei Gegenwart von Pyridin auf einander einwirken lässt. Ich verfuhr in der Weise, dass ich in die mit überschüssigem Pyridin versetzte Benzollösung des Carbazinsäureesters, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand,

langsam die berechnete Menge Chlorkohlensäureester einlaufen liess, wobei sich eine ziemlich lebhafte Reaction bemerkbar macht; die Flüssigkeit wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann zur Entfernung des gebildeten salzsauren Pyridins mit Wasser behandelt und ihr schliesslich das Reactionsprodukt durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Essigsäure ein zähflüssiges Produkt gefällt, das in der oben beschriebenen Weise behandelt, in guter Ausbeute die schönen Krystalle des gesuchten Esters liefert.

Leitet man die Spaltung des Phenylthiobiazolonmethylsulfids in der oben angegebenen Weise mit methylalkoholischem Kali ein, so resultirt analog der

Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäuremethylester,

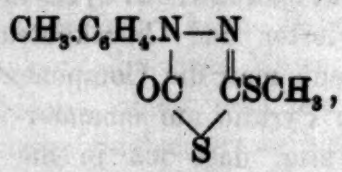


der, ganz wie der Aethylester behandelt, in klaren, sechsseitigen Säulen gewonnen wurde; er schmilzt bei 114° und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Aethylderivat.

0,172 Grm. Subst. gaben 0,0818 Grm. $H_2O$ und 0,2925 Grm. $CO_2$.
0,2006 Grm. Subst. gaben 19,6 Ccm. N bei 18° und 743 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 4,68 | 5,23 % |
| C | 46,87 | 46,37 „ |
| N | 10,93 | 11,02 „. |

Paratolylthiobiazolonmethylsulfid,



entsteht in der gleichen Weise wie das entsprechende Phenylderivat bei der Behandlung des Paratolyldithiobiazolondisulfids

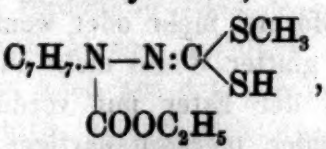
mit Jodmethyl und erwies sich identisch mit der von E. Wolpert[1]) aus dem Paratolyldithiocarbazinsäuremethylester und Phosgen dargestellten Verbindung. Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättern, aus Aether-Gasolin in glänzenden, flachen, an den Enden zugespitzten Stäbchen, die bei 54° schmelzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, am wenigsten in Gasolin.

0,2046 Grm. Subst. gaben 21,2 Ccm. N bei 15° und 742 Mm. B.
0,2003 Grm. Subst. gaben 0,3939 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 11,76 | 11,84 % |
| S | 26,89 | 26,95 „. |

Wird das Sulfid mit alkoholischem Kali aufgekocht, so resultirt unter Spaltung des Biazolonringes der

Paratolylcarbazinsäuremethylester-$\alpha$-carbonsäureäthylester,



der auch auf dem oben angegebenen Wege aus Tolylcarbazinsäureester und Chlorkohlensäureester gewonnen wurde. Der Ester wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; er krystallisirt aus Aether-Gasolin je nach der Concentration in silberglänzenden Nadeln oder Prismen, die bei 111° schmelzen; in seinem Verhalten gegen Basen gleicht er dem entsprechenden Phenylderivat.

0,1658 Grm. Subst. gaben 0,0907 Grm. $H_2O$ und 0,310 Grm. $CO_2$.
0,1765 Grm. Subst. gaben 14,9 Ccm. N bei 17° und 738 Mm. B.
0,2306 Grm. Subst. gaben 0,3808 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2S_2O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 5,63 | 6,03 % |
| C | 50,70 | 50,96 „ |
| N | 9,85 | 9,84 „ |
| S | 22,53 | 22,67 „. |

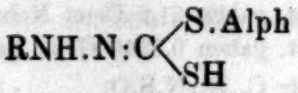
[1]) A. a. O. S. 48.

# Ueber Hydrazone der Dithiokohlensäureester;

von

M. Busch und E. Lingenbrink.

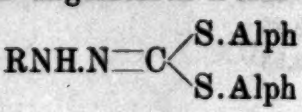
Den Estern der Dithiocarbazinsäuren RNH.NHCSSH kommt, wie vor Kurzem[1]) dargelegt wurde, ihrem Verhalten nach die Constitution



zu.

Diese Auffassung gründet sich einerseits auf den Nachweis der Hydrosulfürgruppe, durch welche die ausgeprägt saure Natur der Ester, sowie ihre grosse Reactionsfähigkeit gegen Halogenalkyl bedingt ist, und andererseits auf die Ueberführung in Biazolderivate. Allerdings ist zu bemerken, dass eine Abspaltung von Hydrazin aus den Estern, die nach der angeführten Hydrazonformel mehr oder weniger leicht realisirbar sein sollte, sich in glatter Weise nicht durchführen lässt; zwar tritt beim Kochen der Ester mit verdünnter Schwefelsäure bald ein unangenehmer, merkaptanartiger Geruch auf, auch ist durch fortgesetztes Kochen schliesslich eine vollständige Spaltung zu erreichen, jedoch liess sich aus den intensiv riechenden, öligen Reactionsprodukten das betreffende Hydrazin als solches nicht isoliren. Da diese Erfahrung sich besser mit der normalen Carbonsäure-Formel R.NH.NH.CSS.Alph vereinbaren lässt, so dürfte letztere für die Ester nicht geradezu auszuschliessen sein.

Ersetzt man jedoch das Wasserstoffatom der SH-Gruppe durch Alphyl, so erscheint die erst angeführte Configuration fixirt; es entstehen Verbindungen, die vollständig Hydrazon-Charakter tragen und deshalb als Hydrazone von Dithiokohlensäureestern der allgemeinen Form



anzusprechen sind.

---

[1]) Ber. 32, 2620; vergl. auch dies. Journ. [2] 60, 25.

Dieselben erleiden unter dem Einfluss von Mineralsäuren die den Hydrazonen eigene, hydrolytische Spaltung:

$$RNH.N:C(S\,Alph)_2 + H_2O + HCl = R.NH{-}NH_2.HCl + CO(S\,Alph)_2.$$

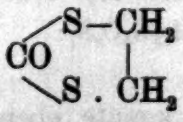
Die Dithiokohlensäureester zerfallen unter den Bedingungen der Reaction zumeist in Kohlensäure und Merkaptan.

Die Hydrazone sind im Gegensatz zu den Monalphylestern der Dithiocarbazinsäuren basischer Natur, sie zeigen in Folge ihrer niedrigen Schmelzpunkte meist ein sehr geringes Krystallisationsvermögen, so dass es uns nur in einigen wenigen Fällen gelungen ist, diese Verbindungen in krystallisirter Form zu isoliren. Wir haben dies um so mehr bedauert, als es uns in Folge dieser unangenehmen Eigenschaft bisher versagt blieb, mit Aussicht auf Erfolg nach stereoisomeren Formen, wie sie die Theorie hier möglich erscheinen lässt, zu fahnden.

Die Dialphylester $RNH.N:C(S\,Alph)_2$ lassen sich auch direct aus den Kalisalzen der Dithiocarbazinsäuren gewinnen, indem man diese in verdünnter alkoholischer Lösung mit der doppelten molekularen Menge Jodalkyl behandelt; dementsprechend erhält man auch aus den genannten Kalisalzen und und Aethylenbromid die Hydrazone des Aethylenesters der Dithiokohlensäure, Verbindungen, die früher irrthümlich als Diazthine[1]) aufgefasst worden sind; die Condensation vollzieht sich also im Sinne der Gleichung:

$$RNH.N:C\begin{cases}SK\\SH\end{cases} + \begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} = RNH.N:C\begin{cases}S{-}CH_2\\|\\S{-}CH_2\end{cases} + KBr + HBr.$$

Thatsächlich ist es uns auch gelungen, eine Spaltung in Hydrazin und Keton durchzuführen und das Ketomethenäthendisulfid



zu isoliren. Der eigenthümliche, nicht sonderlich intensive Geruch dieses Aethylenesters ist seinen Hydrazonen eigen. Wie bereits früher an dem Beispiel des Phenylhydrazons gezeigt wurde, lässt sich der Imidwasserstoff leicht durch die Nitrosogruppe sowie den Acetylrest ersetzen.

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 26.

## Experimentelles.

Wie wir a. a. O. schon berichteten, bilden die Phenylhydrazone des Dithiokohlensäure-dimethyl- wie des -dibenzylesters dickflüssige, nicht erstarrende Oele; dieselbe unangenehme Eigenschaft fanden wir bei den entsprechenden Diäthyl-, Methylbenzyl- und Methyläthylestern, nur die Methylnitrobenzyl- sowie die Methyläthylenverbindung konnten wir in krystallisirter Form fassen.

### Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-o-nitrobenzylesters,

$$C_6H_5.NH.N:C\begin{matrix}SCH_3\\ S.CH_2.C_6H_4.NO_2\end{matrix},$$

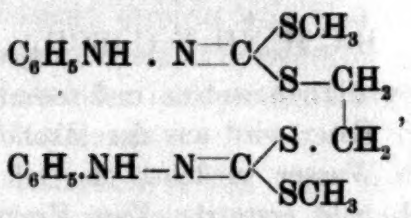
aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester und o-Nitrobenzylchlorid. Der Ester wird in Alkohol unter Hinzufügung der molekularen Menge Aetzkali gelöst und dann die berechnete Menge o-Nitrobenzylchlorid ebenfalls in alkoholischer Lösung eingegossen; die Reaction vollzieht sich bereits bei Zimmertemperatur und ist nach einigen Stunden vollendet; erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad, so ist nach kurzer Zeit alles Chlorid umgesetzt. Durch Wasser wird aus der Reactionsflüssigkeit ein braunrothes Oel gefällt, das, in wenig Alkohol suspendirt, nach längerem Stehen erstarrt. Aus Aether-Gasolin krystallisirt das Produkt beim langsamen Verdunsten des Aethers in grossen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln, die bei 60°—61° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Aether, weniger leicht in Alkohol, schwer in Gasolin.

0,1825 Grm. Subst. lieferten 20,5 Ccm. N bei 16° u. 740 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2S_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,61 | 12,74 %. |

Eine isomere Form konnte ebenso wenig bei dieser wie bei der nächsten Verbindung gefunden werden; allerdings haben wir die Beobachtung gemacht, dass aus dem Phenyldithiocarbazinsäurenitrobenzylester und Jodmethyl ein nicht erstarrendes Oel resultirt. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass in letzterem ein Isomeres des eben beschriebenen Hydrazons vorliegt.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-äthylenesters,[1])



aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester und Aethylenbromid. Fügt man zur alkalisch-alkoholischen Lösung des Carbazinsäureesters Aethylenbromid, so scheidet sich die in Alkohol schwer lösliche Aethylenverbindung in kürzester Frist in glänzenden Nadeln ab; dieselben lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aether und siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Gasolin. Von concentrirter Salzsäure werden sie unter Salzbildung aufgenommen, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt jedoch bald wieder Dissociation ein. Erwärmt man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, der man eine entsprechende Menge Eisessig behufs Lösung zusetzt, so thut sich die beginnende Spaltung des Hydrazons bald durch einen sehr unangenehmen, merkaptanartigen Geruch kund. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man das Hydrazon in prächtig glänzenden, spröden, wasserhellen Nadeln, die bei 113°—114° schmelzen.

0,2967 Grm. Subst. gaben 0,1392 Grm. $H_2O$ u. 0,558 Grm. $CO_2$.
0,2544 Grm. Subst. gaben 30,3 Ccm. N bei 17° u. 736 Mm. B.
0,1929 Grm. Subst. gaben 0,4229 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4S_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 5,21 | 5,19 % |
| C | 51,18 | 51,27 „ |
| N | 13,27 | 13,38 „ |
| S | 30,33 | 30,06 „. |

In der Reihe der p-Tolylhydrazone bilden die verschiedenen Methyl-, Aethyl- und Benzylester wiederum Oele, hingegen zeigte das p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters gutes Krystallisationsvermögen; leider entbehrten aber die interessanteren Derivate mit verschiedenen Alkylen auch hier wieder diese Eigenschaft.

[1]) dargestellt von H. Holzmann.

p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäure-dimethylesters,

$$^{1}BrC_6H_4.\overset{4}{N}H.N:C:(SCH_3)_2,$$

aus Bromphenyldithiocarbazinsäuremethylester[1]) und Jodmethyl. Der Ester wird aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit durch Wasser zunächst als Oel gefällt, das beim Abkühlen jedoch bald erstarrt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Aether-Gasolin, die Substanz krystallisirt zwar auch gut aus Alkohol, erfährt aber in diesem Lösungsmittel bereits partielle Zersetzung; aus erstgenannter Lösung scheiden sich zu Haufwerken vereinigte, derbe Krystalle von bräunlicher Farbe ab. Schmelzp. 48°—49°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, am wenigsten in Gasolin.

0,170 Grm. Subst. gaben 0,0633 Grm. $H_2O$ und 0,2296 Grm. $CO_2$.
0,2686 Grm. Subst. gaben 23 Ccm. N bei 16° und 737 Mm. B.

| | Berechnet für $C_9H_{11}BrN_2S_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 3,78 | 4,11 % |
| C | 37,11 | 36,83 „ |
| N | 9,62 | 9,68 „. |

Bromphenylhydrazon des Aethylenesters,

$$BrC_6H_4NH.N:C\begin{cases}S.CH_2\\ |\\ S.CH_2\end{cases},$$

aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kali und Aethylenbromid. Die Verbindung scheidet sich beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen der Componenten innerhalb weniger Minuten in weissen Nädelchen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 141° schmelzen. Leicht löslich

---

[1]) Dieser Ester, der aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kali (weisse Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol) und Jodmethyl leicht darstellbar, bildet weisse, flache Nädelchen, die sich am Licht bald roth färben. Schmelzp. 158°—159°.

0,125 Grm. Subst. gaben 11,4 Ccm. bei 16° und 734 Mm. B.

| | Berechnet für $C_6H_4BrNH.N{=}C\begin{cases}SCH_3\\ SH\end{cases}$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,10 | 10,25 %. |

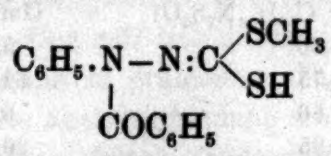
in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und sehr schwer in Gasolin. Durch zweistündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erreicht man eine vollständige Spaltung der Verbindung in Bromphenylhydrazin und Ketomethenäthendisulfid (vergl. bei dem entsprechenden Phenylderivat am Schlusse dieser Abhandlung).

0,2072 Grm. Subst. lieferten 18 Ccm. N bei 16° und 733 Mm. B.

| | Berechnet für $C_9H_9N_2S_2Br$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,68 | 9,74 %. |

Um für eine stereochemische Erforschung besser geeignetes Material zu bekommen, haben wir uns im weiteren Verlaufe der Untersuchung den Acylderivaten der Hydrazone zugewandt. Dieser Weg schien um so mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten, als ein Versuch lehrte, dass der

Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester,



sich sehr leicht darstellen lässt und sich durch hohen Schmelzpunkt und gutes Krystallisationsvermögen auszeichnet. Die Benzoylirung des Phenyldithiocarbazinsäuremethylesters geht nach der Schotten-Baumann'schen Methode glatt von statten. Das mit stark sauren Eigenschaften begabte Benzoylderivat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen, die sich bei 200° bräunen und bei 202° unter Aufschäumen schmelzen; es ist fast unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, etwas mehr in Chloroform und am leichtesten in heissem Eisessig.

0,192 Grm. Subst. gaben 0,0842 Grm. $H_2O$ und 0,4148 Grm. $CO_2$.
0,1958 Grm. Subst. gaben 16,3 Ccm. N bei 15° und 740 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 4,63 | 4,86 % |
| C | 59,60 | 58,90 „ |
| N | 9,27 | 9,48 „. |

Durch Methylirung der Benzoylverbindung, die sich mit Hülfe von Jodmethyl in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Leichtigkeit vollzieht, erhielten wir das

Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters,

$$C_6H_5.N{-}N{:}C(SCH_3)_2$$
$$\dot{C}OC_6H_5$$

Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, zu Büscheln vereinigte, wasserhelle, vierseitige Säulen; es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform und schwer in Gasolin. Der Schmelzpunkt wurde bei 110°—111° gefunden.

Zur Analyse musste die Substanz längere Zeit bei 80° bis 90° getrocknet werden; über Schwefelsäure getrocknete Präparate lieferten keine richtigen Zahlen.

0,1735 Grm. Subst. gaben 0,0882 Grm. $H_2O$ und 0,3883 Grm. $CO_2$.
0,1128 Grm. Subst. gaben 9 Ccm. N bei 15° und 747 Mm. B.
0,2264 Grm. Subst. gaben 0,339 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 5,06 | 5,64 % |
| C | 60,75 | 61,03 „ |
| N | 8,86 | 9,17 „ |
| S | 20,25 | 20,50 „. |

Kocht man das vorliegende Hydrazon mit alkoholischer Salzsäure, so entweicht Methylmerkaptan, das sowohl an Geruch wie auch an der — nach kurzer Zeit wieder verschwindenden — Gelbfärbung von Bleipapier erkannt wurde; aus der Lösung wird auf Zusatz von Aether das salzsaure Salz des α-Benzoylphenylhydrazins

$$C_6H_5.N.NH_2$$
$$\dot{C}OC_6H_5$$

in farblosen Nadeln abgeschieden; durch den Schmelzpunkt des Chlorhydrats (202°) wie auch den der Base (70°) konnte die Verbindung mit der zuerst von Michaelis und Schmidt[1]) dargestellten Base identificirt werden. Das Ergebniss dieses Spaltungsversuchs beweist also die Richtigkeit der für die Benzoylverbindung angenommenen Constitution.

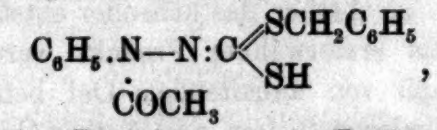
Unsere Bemühungen, aus dem Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester durch Aethyliren und Benzyliren Hydr-

[1]) Ber. 20, 1713.

azone von Dithiokohlensäureestern mit zwei verschiedenen Alkylresten zu gewinnen, hatten insofern nicht das gewünschte Resultat, als die betreffenden Verbindungen zähflüssige Produkte darstellten. Auch der andere Versuch, durch Methyliren des Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylesters (wohl ausgebildete, farblose Nadeln, Schmelzp. 165°) und -benzylesters (weisse Nadeln, Schmelzp. 179°) die betreffenden Hydrazone in krystallisirter Form zu isoliren, führte einstweilen zu keinem besseren Ergebniss.

Gleich dem Benzoyl- lässt sich auch der Acetylrest leicht in die Carbazinsäureester einführen; so entsteht der

Acetylphenyldithiocarbazinsäurebenzylester,

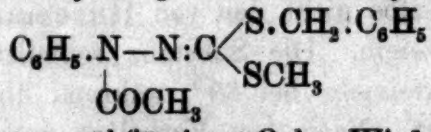


durch Kochen des Benzylesters mit Essigsäureanhydrid; die Vollendung der Reaction gab sich durch einen Farbenumschlag von Gelb in Rothbraun zu erkennen. Die zunächst als rothbraunes Harz gefällte Acetylverbindung schiesst aus verdünntem Alkohol in gelblichen, feinen Nädelchen an, die bei 154° schmelzen.

0,2383 Grm. Subst. lieferten 18,6 Ccm. N bei 18° u. 792 Mm. B.

| | Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,86 | 8,79 %. |

Das durch Methylirung entstehende Hydrazon

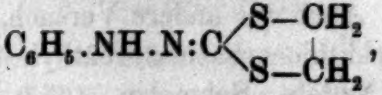


bildet ein braunes, zähflüssiges Oel. Wird dasselbe kurze Zeit mit alkoholischer Salzsäure gekocht, so erfolgt Abspaltung von α-Acetylphenylhydrazin, das in Form des Chlorhydrats auf vorsichtigen Zusatz von Aether in glänzenden, zu Farrnblatt ähnlichen Gebilden vereinigten Kryställchen zur Abscheidung kommt. Das Salz schmolz bei 217°—218°; die durch Soda in Freiheit gesetzte Base krystallisirt in vierseitigen, farblosen Täfelchen, die die von Widmann[1]) angegebenen Eigenschaften besassen.

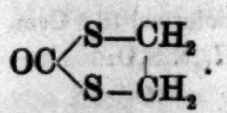
[1]) Ber. 27, 2964.

Zum Schluss sei noch der Versuch der

Spaltung des Phenylhydrazons des Dithiokohlensäureäthylesters,



angefügt. Die hydrolytische Spaltung des Hydrazons wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sofort eingeleitet, ist jedoch erst nach zweistündigem Kochen vollendet. Aether entzieht der sauren Lösung ein bei starker Abkühlung zum grössten Theil erstarrendes, gelbliches Oel, das den charakteristischen Geruch der Hydrazone des Aethylenesters in besonderem Maasse besitzt. Die schwefelsaure Flüssigkeit gab nach dem Neutralisiren an Aether das nebenher entstandene Phenylhydrazin ab. Das ersterwähnte Produkt wurde durch Aufstreichen auf Thon von anhaftendem Oel befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Gasolin gereinigt; wir erhielten auf diese Weise farblose, derbe, spiessige Krystalle, bei sehr langsamem Verdunsten des Aethers auch wohlausgebildete Tafeln. Der Körper ist identisch mit dem bereits vor längerer Zeit von Husemann[1]) durch Oxydation des Trithiokohlensäureäthylenesters gewonnenen Ketomethenäthendisulfid,



Wir sind anfangs über die Natur der Verbindung im Zweifel gewesen, da dieselbe nicht den von Husemann angegebenen Schmelzp. 31° zeigte. Die Substanz schmilzt nach unseren Beobachtungen vielmehr bei 39°, während über 35° gelindes Erweichen erfolgt. Nach dem Verhalten und dem Ergebniss der Analyse unseres Produktes ist jedoch an der Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln.

0,1858 Grm. Subst. gaben 0,0625 Grm. $H_2O$ und 0,2064 Grm. $CO_2$.
0,207 Grm. Subst. gaben 0,8106 Grm. $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_3H_4S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| H | 3,33 | 3,70 % |
| C | 30,00 | 30,24 „ |
| S | 53,33 | 53,77 „. |

[1]) Ann. Chem. 126, 269.

# Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## XXXIX. Zur Kenntniss der Brenzcatechinessigsäure[1]);

von

**H. Ludewig.**

Substituirte Essigsäuren, die durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkoholate erhalten werden, sind in grosser Anzahl bekannt. Heintz[2]), der als erster diese Reaction studirte, erhielt durch Erhitzen von Natriummethylat, -äthylat und -phenylat mit Monochloressigsäure auf 150° Methoxylessigsäure, Aethoxylessigsäure und Phenoxylessigsäure. Wenige Jahre später untersuchten Erlenmeyer und Lisenko[3]) die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Mercaptide und gelangten so zu den Alkylsulfoxyessigsäuren. Auch die Dichloressigsäure wurde in den Bereich derartiger Untersuchungen gezogen; so erhielt Schreiber[4]), indem er Dichloressigsäure mit Natriumäthylat erhitzte, die Diäthylglyoxylsäure, und Auwers und Haymann[5]) stellten durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenolnatrium die Diphenglyoxylsäure dar. Giacosa[6]) war der erste, der die Darstellung des Natriumalkoholats umging, indem er zu einer Schmelze von Phenol und Monochloressigsäure Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 zutropfen liess; er erhielt so die schon von Heintz dargestellte und von Fritzsche[7]) eingehend untersuchte Phenoxylessigsäure. Er dehnte auch die Reaction auf mehrwerthige Phenole aus und erhielt durch Versetzen einer Schmelze von Pyrogallol und Monochloressigsäure mit Natronlauge die Pyrogalloltriglycolsäure. Im Laufe der letzten

---

[1]) Aus der Inauguraldissertation des Verf. (1899) mitgetheilt von E. v. Meyer.

[2]) Jahresber. 1859.

[3]) Zeitschr. Chem. 1862, 134.

[4]) Zeitschr. Chem. 1870, 167.

[5]) Ber. 27. 2796.

[6]) Dies. Journ. [2] 19, 396.

[7]) Dies. Journ. [2] 20, 267.

Jahre ist diese Reaction auf die verschiedensten Phenole und substituirten Phenole ausgedehnt worden, und auch die Chloressigsäure wurde verschiedentlich durch ähnliche verwandte Körper ersetzt. So fand Hantzsch[1]) durch Einwirkung von Chloracetessigester auf Phenolnatrium eine Synthese des $\beta$-Methylcumarons, das durch Kochen mit Natronlauge Phenoxylessigsäure liefert; Cutulo erhielt durch Erwärmen von Guajacol, Monochloressigsäure und Natronlauge die Guajacoxylessigsäure, und Pomeranz[2]) bekam durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenolnatrium mit Monochloracetal auf 200° einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Hydrat des Phenoxylacetaldehyds giebt.

Im Jahre 1897 brachte die Berliner Firma Majert und Ebers ein Präparat in den Handel, das sie Guajacetin nennen, und welches das Natriumsalz der Brenzcatechinessigsäure oder o-Oxyphenoxyessigsäure ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. E. v. Meyer unternahm ich es, das Verhalten dieser neuen Säure zu studiren.

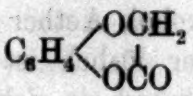
Die Darstellung der Brenzcatechinessigsäure, die durch mehrere Patente geschützt ist, geschieht analog der aller anderen ähnlich substituirten Oxyessigsäuren, durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Brenzcatechin bei Anwesenheit von Alkali.

Patent 87 336 sagt hierüber:

8,25 Kgrm. Chloressigsäure und 11 Kgrm. Brenzcatechin werden in 45 Lit. Wasser gelöst. In die am aufsteigenden Kühler kochende Lösung lässt man ganz allmählich eine Lösung von 8 Kgrm. NaOH in 20 Lit. Wasser oder eine entsprechende Menge Sodalösung einfliessen und erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis sie neutral reagirt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Krystallen von brenzcatechinessigsaurem Natrium. Man saugt ab und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Hierbei, rascher aber durch höheres Erhitzen, geht sie in ihr Lakton

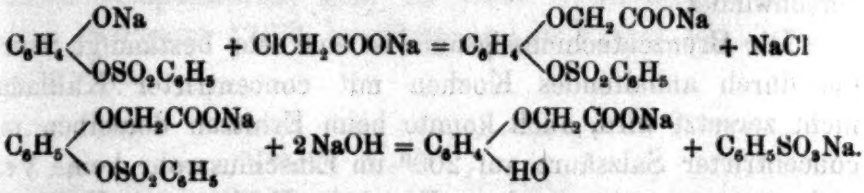
---

[1]) Ber. 19, 1296. [2]) Das. 28, R. 295.



über.

Patent 87668 stellt fest, dass die Säure auch in der Weise dargestellt werden kann, dass man ein Alkalisalz eines Säureesters des Brenzcatechins, z. B. Monobenzolsulfonbrenzcatechinnatrium, mit chloressigsaurem Natrium behandelt und aus dem erhaltenen Produkt die Benzolsulfonsäure durch Erhitzen mit Alkalilösung abspaltet. An Stelle des Benzolsulfonesters kann man auch die Aether vom Typus der Monacet- oder Monobenzoxylester des Brenzcatechins verwenden.



Nach Patent 87669 wird erst in derselben Art und Weise die bei 183° schmelzende Brenzcatechindiacetsäure dargestellt, die durch vierstündiges Erhitzen mit Natronlauge auf 160° bis 170° unter Druck in die Monacetsäure übergeführt wird.

In Patent 89593 wird angegeben, dass man die Brenzcatechinessigsäure dadurch reinigen kann, dass man sie in ihr Lakton überführt, dieses durch gespannten Dampf übertreibt und es dann durch anhaltendes Kochen mit Wasser am Rückflusskühler wieder in die Säure zurückverwandelt.

Die Darstellung der Säure geschieht am besten nach Patent 87336, das ganz befriedigende Ausbeute liefert.

In neuerer Zeit ist die Säure von Moureu[1]) durch Kochen von Methandibrenzcatechin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Es entsteht dabei Brenzcatechin und o-Oxyphenoxyessigsäure vom Schmelzp. 131°, die sich mit der aus Brenzcatechinnatrium und Monochloressigsäure hergestellten Säure identisch erwies.

Die Brenzcatechinessigsäure ist eine starke Säure, die Lackmus intensiv röthet und Kohlensäure mit Leichtigkeit aus ihren Verbindungen austreibt. Sie besitzt einen salzig bitteren Geschmack und ist mit Wasserdämpfen nur in ganz geringem

[1]) Chem. Centralbl. 1898, Nr. 10.

Maasse flüchtig. In Alkohol, Aether und heissem Wasser ist sie leicht löslich, schwer löslich ist sie in kaltem Wasser, Benzol und Eisessig, während sie sich in Ligroïn, Petroläther und Chloroform fast gar nicht löst. Aus Aether erhält man die Säure in derben Prismen; aus Wasser krystallisiren, wenn ganz reines Material vorliegt, feine rhombische Blättchen, die bei 131° schmelzen. Enthält die Säure geringe Verunreinigungen, so bekommt man beim Umkrystallisiren aus Wasser weisse Prismen, deren Schmelzpunkt oft ziemlich stark herabgedrückt ist. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch Zusatz von Natriumcarbonat verschwindet.

Die Brenzcatechinessigsäure ist eine sehr beständige Säure die durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt wird, auch konnte beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 200° im Einschlussrohr keine Veränderung constatirt werden. Erst beim Erhitzen mit Kalilauge auf höhere Temperatur trat Zersetzung ein, wie folgender Versuch zeigt.

Es wurde Brenzcatechinessigsäure mit sehr concentrirter Kalilauge im Einschlussrohr mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Reactionsprodukt, das stark gebräunt erschien, wurde in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Nachdem von der aus dem Rohre stammenden Kieselsäure, die sich in bedeutender Menge ausgeschieden hatte, abfiltrirt war, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieben Krystalle zurück, die bei 120° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch Zusatz von Natriumcarbonat in eine bordeauxrothe überging, was auf Anwesenheit von Brenzcatechin hindeutete. Um sicher nachzuweisen, dass sich Brenzcatechin gebildet hatte, wurden die Krystalle längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt, wobei ein Theil in Lösung ging, während eine ziemlich bedeutende Menge ungelöst blieb. Der Rückstand schmolz bei 128° und seine Lösung gab die charakteristischen Farbenreactionen der Brenzcatechinessigsäure auf Zusatz von Eisenchlorid.

Der wässrige Auszug gab jetzt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bei Zusatz von Natriumcarbonat in Roth

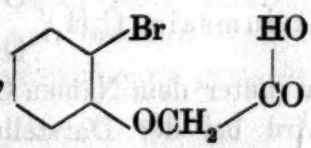
überging. Schüttelt man mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten farblose Krystalle, die bei etwa 100° schmelzen und alle charakteristischen Reactionen des Brenzcatechins, z. B. den weissen Niederschlag mit Bleiacetat, Reduktion von Silberlösung, zeigen.

Leichter wird die Säure durch Behandeln mit schmelzendem Kali zersetzt, doch bedarf es auch hier ziemlich langer Einwirkung, ehe die Spaltung vollständig ist.

Wie schon oben erwähnt, schmilzt die Brenzcatechinessigsäure bei 131°. Hierbei, schneller beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, geht sie unter Wasserabgabe in das schon in Patent 87336 erwähnte und in Patent 89593 näher beschriebene

Lakton $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O-CH_2\\ \quad\;\;|\\ O-CO\end{array}\right.$,

über, das Auwers und Haymann[1]) vergebens aus der von ihnen dargestellten

o-Bromphenoxylessigsäure,  ,

durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu erhalten suchten.

Dieses Lakton ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und Ligroïn. Aus Aether krystallisirt es in derben Prismen, aus Ligroïn erhält man ebenfalls Prismen, die meist zu grösseren compacten Aggregaten vereinigt sind.

Es schmilzt bei 54° und siedet unzersetzt bei 242°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und scheidet sich aus dem Destillat in weissen Tröpfchen ab, die bald erstarren. Es besitzt einen nicht unangenehmen, an Cumarin erinnernden Geruch. Beim Behandeln mit Alkalien bildet es die Salze der Brenzcatechinessigsäure und geht schon beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler allmählich in die Säure über.

---

[1]) Ber. 27, 2799.

## Salze der Brenzcatechinessigsäure.

Die Salze der Brenzcatechinessigsäure kann man leicht darstellen durch Einwirkung der entsprechenden Carbonate auf die heisse wässrige Lösung der Säure oder durch Umsetzung des leicht löslichen Ammonsalzes mit Metallsalzen.

Kaliumsalz, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOK\\OH\end{cases}$. — Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Pottasche neutralisirt und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt, wodurch es in farblosen, dünnen Prismen erhalten wurde, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt waren. Es ist in Wasser leicht löslich.

Bei länger andauerndem Trocknen bei 120° tritt kein Verlust ein, es gaben 0,3821 Grm. Substanz 0,1603 Grm. $K_2SO_4$, entsprechend 18,83 % K.

| | Berechnet für $C_8H_7O_4K$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 18,93 | 18,83 %. |

Natriumsalz, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COONa\\OH\end{cases} + H_2O$. — Dieses Salz, das unter dem Namen Guajacetin in den Handel gebracht wird, wird bei der Darstellung der Brenzcatechinessigsäure nach Patent 87336 als Zwischenprodukt gewonnen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es sich leicht löst, in quadratischen Kryställchen, die an der Luft langsam verwittern. Bei Temperaturen über 300° wird es zersetzt.

0,4957 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 120° 0,0786 Grm. $H_2O$, entsprechend 15,86 % $H_2O$.

Der Körper $C_8H_7O_4Na + H_2O$ enthält 15,93 % $H_2O$.

0,4171 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1553 Grm. $Na_2SO_4$, entsprechend 12,07 % Na.

| | Berechnet für $C_8H_7O_4Na$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 12,10 | 12,07 %. |

Das Kalksalz, $\left(C_6H_4\begin{cases}OCH_2COO\\OH\end{cases}\right)_2Ca$, wurde in kleinen farblosen Prismen erhalten, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

0,5315 Grm. gaben 0,1830 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 10,12 % Ca.

| | Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6Ca$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ca | 10,69 | 10,12 %. |

Barytsalz, $\left(C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COO\\OH\end{matrix}\right)_2Ba + H_2O$. — Das Baryumsalz ist in Wasser noch schwerer löslich als das Kalksalz. Es krystallisirt daraus in kleinen quadratischen Krystallen, die sich gewöhnlich zu korallenförmig gestalteten Gebilden vereinigen, und die, wie die Analyse ergab, 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2253 Grm. verloren 0,0080 Grm. $H_2O$ und gaben 0,1066 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 3,56 % $H_2O$ und 27,82 % Ba.

| | Ber. für $C_{16}H_{14}O_6Ba + H_2O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 3,68 | 3,56 % |
| Ba | 28,02 | 27,82 „ . |

Bei sehr langsamem Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung erhielt ich einmal glänzende zolllange Nadeln, die leider, an der Luft liegend, am nächsten Morgen zerfallen waren, und die vielleicht mehr Krystallwasser enthalten hatten. Es gelang mir aber nicht, nochmals grössere Mengen davon zu erhalten, so dass keine Wasserbestimmung gemacht werden konnte.

Bleisalz, $C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COO\\O\text{———}Pb\end{matrix}$. Versetzt man die Lösung von brenzcatechinessigsaurem Ammon mit Bleiacetat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und bei hohen Temperaturen sich zersetzt, ohne zu schmelzen.

0,5637 Grm. gaben 0,4531 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 54,90 % Pb.

| | Berechnet für $C_8H_6O_4Pb$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pb | 55,38 | 54,90 %. |

Durch Versetzen einer Lösung von Ammonsalz mit Silbernitrat erhält man einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und sich beim Stehen am Lichte, schneller durch Kochen mit Wasser unter Schwarzwerden zersetzt. Mit Eisenchlorid giebt das Ammonsalz einen blauen Niederschlag, dessen Farbe beim Erhitzen in Schwarz übergeht. Mit Kupferlösung wurde kein Niederschlag erhalten.

Methylester der Brenzcatechinessigsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOCH_3\\OH\end{cases}.$$

Versetzt man eine Lösung von Brenzcatechinessigsäure in Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und erhält sie dann einige Zeit im Sieden, so scheidet sich beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser ein Oel aus, das mit Aether ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Aethers blieben weisse Nadeln vom Schmelzp. 59° zurück. Das Produkt ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Es wurde mehrere Mal aus Ligroïn umkrystallisirt und so in langen verfilzten Nadeln erhalten, die ebenfalls bei 59° schmolzen. Bringt man eine Probe dieses Produktes in den Exsiccator, so wird es mit der Zeit flüssig, ebenso bleibt der geschmolzene Körper flüssig, wenn man ihn im Exsiccator abkühlen lässt. An der Luft dagegen überzieht sich das verflüssigte Produkt schnell mit einer festen Haut und geht beim Umrühren nach und nach wieder in eine feste, bei 59° schmelzende Masse über. Es wurde zunächst das geschmolzene Produkt untersucht.

0,3052 Grm. gaben 0,6606 Grm. $CO_2$ und 0,1355 Grm. $H_2O$, entsprechend 59,03 % $CO_2$ und 4,93 % H.

| Ber. für $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOCH_3\\OH\end{cases}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 59,34 | 59,03 % |
| H | 4,49 | 4,93 %. |

Das flüssige Produkt ist also der Methylester der Brenzcatechinessigsäure. Er ist eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht gerade unangenehmem Geruche, der beim Erwärmen hauptsächlich hervortritt. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, ist stark hygroskopisch und geht durch Wasseraufnahme in einen festen Körper über.

Die Analyse des festen Körpers gab keine übereinstimmenden Resultate. Beim Trocknen durch Erwärmen auf etwa 100° wurden für den Wassergehalt Werthe gefunden, die auf etwas mehr als 1 Mol. Wasser hindeuteten; dies hat seinen Grund darin, dass der Ester mit Wasserdämpfen leicht flüchtig

ist und auch schon für sich beim Erwärmen auf 100° an Gewicht verliert.

Es verloren 0,3864 Grm. der lufttrockenen Substanz 0,0435 Grm. $H_2O$, entsprechend 11,26 % $H_2O$; der Körper $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOCH_3\\OH\end{cases} + H_2O$ enthält 9 % $H_2O$.

Einigermaassen merkwürdig muss es erscheinen, dass ein Körper aus Ligroïn mit Krystallwasser krystallisirt; doch muss dazu bemerkt werden, dass das zum Umkrystallisiren benutzte Ligroïn vorher nicht sorgfältig getrocknet war, und dass eine Krystallisation nur erfolgte, wenn die Lösung mit der freien Luft in Berührung war, dass sich dagegen im Exsiccator keine Krystalle ausschieden. Wurde die Lösung des trockenen Esters in trockenem Ligroïn im Exsiccator eingedunstet, so blieb ein Oel zurück.

Aethylester, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}$. — Der Aethylester der Brenzcatechinessigsäure wurde in derselben Weise dargestellt, wie der Methylester, indem eine mit concentrirter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung der Säure längere Zeit im Sieden erhalten und dann in Wasser gegossen wurde. Es schied sich ein Oel ab, das mit Aether ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein weisser Körper zurück, der aus Ligroïn in weissen Täfelchen vom Schmelzp. 53° krystallisirte. Diese wurden bei 90° getrocknet und analysirt.

Es gaben:

0,2953 Grm. Substanz 0,6628 Grm. $CO_2$ und 0,1591 Grm. $H_2O$, entsprechend 61,21 % C und 5,99 % H.

| | Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 61,22 | 61,21 % |
| H | 6,12 | 5,99 „ . |

Der Aethylester ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat verschwindet, mit Wasserdämpfen ist er kaum flüchtig. Unterwirft man den Ester der Destillation, so geht bei etwa 237° ein Körper über, der sich als das oben beschriebene Lakton erweist, das durch Abspaltung von Alkohol gebildet worden ist.

Acetylbrenzcatechinessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOH\\OCOCH_3\end{cases}$.

Kocht man die Brenzcatechinessigsäure einige Zeit mit Acetylchlorid, so erhält man nach dem Verdunsten des überschüssigen Säurechlorids eine weisse Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus Benzol bekommt man kleine weisse Nädelchen, die bei 110° schmelzen. Dasselbe Produkt erhält man durch Erhitzen von Brenzcatechinessigsäure mit Essigsäureanhydrid.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1922 Grm. lieferten 0,4030 Grm. $CO_2$ und 0,0845 Grm. $H_2O$, entsprechend 59,19 % C und 4,88 % H.

| | Der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ enthält: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 57,14 | 57,19 % |
| H | 4,76 | 4,88 „ . |

Das Acetylprodukt ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, auch nicht nach längerem Kochen. Erhitzt man den Körper auf Temperaturen, die über 200° liegen, so entweichen saure Dämpfe, die sich als Essigsäure erweisen, und es destillirt eine Flüssigkeit, die schnell erstarrt zu dem bei 54° schmelzenden Lakton, das nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_2COOH\\OCH_3CO\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O-CH_2\\O-CO\end{cases} + CH_3COOH.$$

Diese Umsetzung erfolgt ganz glatt und ohne Bildung irgend welchen Nebenproduktes.

Behandelt man die Brenzcatechinessigsäure mit Phosphortrichlorid, so entweicht viel Salzsäure, und man erhält statt des erwarteten Säurechlorids einen chlorfreien Körper, der sich ebenfalls als das Lakton der Brenzcatechinessigsäure erwies.

### Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf Brenzcatechinessigsäure und ihr Lakton.

Schon in Patent 89593 ist angegeben, dass das Lakton der Brenzcatechinessigsäure bereits in der Kälte mit Ammoniak das Amid und mit Aminen der aromatischen Reihe die be-

treffenden Anilide giebt. Da dort keine näheren Angaben über die entstehenden Körper gemacht sind, habe ich diese Reactionen näher untersucht und führe die Ergebnisse hier an, da gerade die dabei sich bildenden Produkte sich sehr gut zum Nachweis der Brenzcatechinessigsäure und ihres Laktons eignen.

Brenzcatechinessigsaures Ammon, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COONH_4\\OH\end{cases}$.

Neutralisirt man eine wässrige Ammonlösung mit Brenzcatechinessigsäure, so erhält man beim Eindampfen der Lösung röthlich glänzende Kryställchen, die auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nicht farblos werden.

0,0862 Grm. des bei 110° getrockneten Körpers gaben 5,8 Ccm. N bei 12° und 744 Mm., entsprechend 7,82 % N.

| | Der Körper $C_8H_{11}O_4N$ enthält: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 7,57 | 7,82 %. |

Das Ammonsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Benzol, Ligroïn und Petroläther. Es schmilzt bei 186° unter Aufschäumen und geht dabei in das sogleich zu beschreibende Amid über.

Brenzcatechinacetamid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONH_2\\OH\end{cases}$.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Laktons der Brenzcatechinessigsäure trockenes Ammoniak ein, so entsteht ein weisser Niederschlag, der löslich ist in Alkohol und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn. Krystallisirt man das Produkt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man farblose, derbe Prismen, die bei 108° schmelzen und dabei in einen Körper übergehen, der aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzp. 130° besitzt. Dieser Uebergang findet auch schon durch Erhitzen auf 100° oder durch einige Tage währendes Trocknen im Exsiccator statt.

0,195 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,4113 Grm. $CO_2$ und 0,0958 Grm. $H_2O$, entsprechend 57,49 % C und 5,45 % H. 0,1808 Grm. gaben 13,5 Ccm. N bei 12° und 744 Mm.

Der Körper $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONH_2\\OH\end{cases}$

| | enthält: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 57,48 | 57,49 % | — |
| H | 5,38 | 5,45 „ | — |
| N | 8,83 | — | 8,67 %. |

Beim Trocknen im Exsiccator verloren 0,2302 Grm. der bei 108° schmelzenden Krystalle 0,0231 Grm., was einem Verluste von 10,03 % entspricht.

Der Körper $C_8H_9O_3 + H_2O$

| | enthält: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9,73 | 10,03 %. |

Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen und bei 108° schmelzenden Prismen sind demnach das mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirte Amid der Brenzcatechinessigsäure; das wasserfreie Amid schmilzt bei 130°.

Wie schon oben erwähnt, lässt sich das Amid leicht auch durch Erhitzen aus dem Ammonsalz darstellen, auch durch Behandeln des Methylesters mit alkoholischem Ammon ist es leicht zu erhalten.

Brenzcatechinessigsaures Anilin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COONH_3C_6H_5\\OH\end{cases}$. — Versetzt man eine ätherische Lösung der Säure mit der äquivalenten Menge Anilin, so erstarrt die Lösung bald zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Es wurden glänzende Blättchen vom Schmelzp. 125° erhalten, die nur schwer rein weiss zu erhalten sind. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,2118 Grm. lieferten 12,2 Ccm. N bei 18° und 751 Mm., entsprechend einem Gehalte von 5,49 % N.

| | Berechnet für $C_{14}H_{15}O_4N$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,36 | 5,49 %. |

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und unlöslich in Benzol und Ligroïn. Mit Natronlauge spaltet sie schon in der Kälte Anilin ab, ihre wässrige Lösung zeigt mit Chlorkalk die Anilinreaction und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. Es liegt also das Anilinsalz der Brenzcatechinessigsäure vor.

Erhitzt man dies längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, so spaltet es Wasser ab und geht in das bei 161° schmelzende Brenzcatechinacetanilid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_5\\OH\end{cases}$, über, welches leicht durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Laktons mit Anilin erhalten wird. Es entsteht dabei ein weisser Krystallbrei, der, abgesaugt und aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt, lange, seideglänzende, weisse Nadeln liefert, die bei 161° schmelzen und bei 250° unzersetzt flüchtig sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der Körper analysirt. Es gaben:

0,2083 Grm. 10,5 Ccm. N bei 14° und 761 Mm., entsprechend 6,02 % N.

| Die Verbindung $C_{14}H_{13}O_3N$ enthält: | Gefunden: |
|---|---|
| N 5,76 | 6,02 %. |

Das Anilid ist löslich in Alkohol, heissem Benzol und Anilin, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser, Ligroïn und Petroläther. Mit Chlorkalk giebt es die Anilinreaction nicht und das Anilin wird durch Alkalien erst beim Kochen ausgetrieben. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Farbenreaction, was vermuthen lässt, dass in dem Molekül die Phenolgruppe nicht mehr vorhanden ist, und dass der Körper vielleicht die Constitution

II. $C_6H_4\begin{cases}OCH_2C{=}O\\O{-}{-}NH_2C_6H_5\end{cases}$

besässe.

Um darüber etwas Bestimmtes zu erfahren, wurden einige Derivate dieses Anilids dargestellt.

Acetylderivat, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_5\\OCOCH_3\end{cases}$.

Das Anilid wurde mit Acetylchlorid erwärmt, es löste sich nach und nach auf, und nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids blieb ein Oel zurück, das bald erstarrte. Die neue Verbindung wurde, aus Benzol umkrystallisirt, in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzp. 105° erhalten. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,2488 Grm. Substanz lieferten 0,6143 Grm. $CO_2$ und 0,1197 Grm. $H_2O$, entsprechend 67,47 % C und 5,36 % H. 0,1948 Grm. gaben 9 Ccm. N bei 19° und 754 Mm., entsprechend 5,28 % N.

| Der Körper $C_{16}H_{15}O_4N$ enthält: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,35 | 67,47 % |
| H | 5,27 | 5,36 „ |
| N | 4,91 | 5,28 „. |

Wäre der Acetylrest zweimal eingetreten, hätte sich also der Körper $C_{18}H_{17}O_5N$ gebildet, so hätte die Analyse 66,05 % C, 5,20 % H und 4,28 % N ergeben müssen. Es liegt also hier die Monoacetylverbindung des Brenzcatechinacetanilids vor. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Färbung, durch Kochen mit Alkalien erhält man die Salze der Brenzcatechinessigsäure.

Benzoylderivat, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{cases}$.

Die Benzoylirung wurde nach Schotten-Baumann ausgeführt. Das Anilid wurde mit Wasser und Benzoylchlorid gemischt, und in die Flüssigkeit nach und nach Soda eingetragen; das Anilid löste sich, und nach einiger Zeit schied sich ein dunkles Oel aus, das beim Erkalten erstarrte. Darauf wurde abgesaugt und der Rückstand, um das nebenbei entstandene benzoësaure Natrium zu entfernen, erst stark mit kaltem Wasser gewaschen und dann nochmals mit Wasser ausgekocht. Die zurückbleibende, noch immer dunkel gefärbte Masse wurde mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch lange weisse Nadeln vom Schmelzp. 117° erhalten wurden. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroïn, unlöslich in Wasser.

0,1470 Grm. gaben 0,3922 Grm. $CO_2$ und 0,0720 Grm. $H_2O$, entsprechend 72,76 % C und 5,44 % H. 0,1857 Grm. lieferten 6,8 Ccm. N bei 14° und 754 Mm., entsprechend 4,27 % N.

| | Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4N$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 72,62 | 72,76 % | — |
| H | 4,89 | 5,44 „ | — |
| N | 4,03 | — | 4,27 %. |

Diese Werthe zeigen, dass auch hier nur ein Wasserstoffatom durch den Benzoylrest ersetzt ist, denn das zweifach

benzoylirte Anilid $C_{28}H_{21}O_5N$ würde 74,50% C und nur 3,10% N enthalten.

Aus dieser Thatsache, dass in dem Anilid nur ein Wasserstoffatom besonders leicht sowohl durch den Acetyl- als auch durch den Benzoylrest ersetzt wird, kann wohl mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass dem Brenzcatechinacetanilid die Formel

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_5\\OH\end{cases}$$

zukommt.

Auf Formel I weist auch noch der Umstand hin, dass das Lakton wohl noch mit sekundären Amiden analoge Verbindungen giebt, tertiäre Amide dagegen nicht addirt. Auch ist die Bildung des Anilids aus dem Ammonsalz durch Wasserabspaltung einfacher und ungezwungener zu erklären, wenn man die Formel I zu Grunde legt, als wenn Formel II angenommen wird. — Dass übrigens das Ausbleiben der Eisenchloridreaction kein sicherer Beweis der Abwesenheit der Phenolgruppe ist, ist schon verschiedentlich festgestellt worden. So beobachteten Einhorn und Lindenberg[1]), dass der Brenzcatechinmonokohlensäureäther, der unzweifelhaft die Phenolgruppe besitzt, mit Eisenchlorid eine Farbreaction nicht zeigt; und auch die später zu beschreibenden Aethylester der verschiedenen Brombrenzcatechinessigsäuren geben damit nur eine äusserst geringe Färbung.

p-Toluidinsalz, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COONH_3.C_6H_4CH_3\\OH\end{cases}$.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Brenzcatechinessigsäure mit einer solchen von p-Toluidin, so scheiden sich schnell schön perlmutterglänzende grosse Blättchen aus, die bei 75° schmelzen. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig löslich in Aether und unlöslich in Ligroïn.

Bei andauerndem Erhitzen gehen sie unter Wasserabspaltung über in das

p-Toluidid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_4CH_3\\OH\end{cases}$. Man erhält es auch aus dem Lakton und p-Toluidin durch Zusammen-

[1]) Inaug.-Dissert. München, 1898.

bringen der ätherischen Lösungen. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzp. 147°, die löslich sind in Alkohol und Benzol.

0,2332 Grm. Substanz lieferten 11,5 Ccm. N bei 18° und 743 Mm., entsprechend 5,56 % N.

| Die Verbindung $C_{15}H_{15}O_3N$ enthält: | Gefunden: |
|---|---|
| N 5,45 | 5,56 %. |

Das o-Toluidid wurde nach derselben Methode gewonnen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn; aus Benzol krystallisirt es in weissen Nädelchen, die bei 105° schmelzen; bei 220° ist es unzersetzt flüchtig.

0,1798 Grm. gaben 9,1 Ccm. N bei 16° und 738 Mm., entsprechend 5,67 % N.

Methylanilid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONCH_3C_6H_5\\OH\end{cases}$. — Zu einer ätherischen Lösung des Laktons wurde die äquivalente Menge Monomethylanilin gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung grosse farblose, anscheinend rhombische Krystalle ausgeschieden, die bei 95° schmelzen. Noch schöner ausgebildet erhält man die Krystalle, wenn man eine Lösung des Körpers in Benzol mit Ligroïn überschichtet und ruhig stehen lässt. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,2994 Grm. lieferten 14 Ccm. N bei 12° und 765 Mm., entsprechend 5,57 % N.

| Der Körper $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONCH_3C_6H_5\\OH\end{cases}$ enthält: | Gefunden: |
|---|---|
| N 5,41 | 5,57 %. |

Das Methylanilid ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn, Petroläther und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schön dunkelblaue Färbung.

Piperidid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONC_5H_{10}\\OH\end{cases}$. — Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Laktons mit Piperidin erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und es schieden sich weisse Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt

wurden. Es wurden so grosse, farblose, tafelförmige Krystalle erhalten vom Schmelzp. 98°, die nach dem Trocknen analysirt wurden.

0,2449 Grm. lieferten 13 Ccm. N bei 14° und 749 Mm., entsprechend 6,13 % N.

Der Körper $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONC_5H_{10}\\OH\end{cases}$

| | enthält: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,95 | 6,13 %. |

Das Piperidid der Brenzcatechinessigsäure ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schön dunkelblaue Färbung.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, erhält man leicht durch Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf das Lakton der Brenzcatechinessigsäure die entsprechenden Säureamide, beziehentlich Anilide; dagegen gelingt es nicht, durch Einwirkung tertiärer Amine auf das Lakton neue Verbindungen zu erhalten. So trat z. B. das Dimethylanilin weder in ätherischer Lösung mit dem Lakton in Reaction, noch konnte eine Addition durch Hitze herbeigeführt werden. In beiden Fällen wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien wieder zurückerhalten.

Das Phenylhydrazid, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHNHC_6H_5\\OH\end{cases}$,

wird durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Laktons der Brenzcatechinessigsäure mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin dargestellt. Es scheidet sich schnell eine grosse Menge weisser Krystalle aus, und durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man weisse, glänzende Blättchen, die bei 191° schmelzen.

0,2622 Grm. Substanz gaben 25,0 Ccm. N bei 11° und 740 Mm., entsprechend 10,98 % N. 0,1758 Grm. Substanz lieferten 0,4193 Grm. $CO_2$ und 0,0894 Grm. $H_2O$, entsprechend 65,05 % C und 5,65 % H.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CONHNHC_6H_5\\OH\end{cases}$: Gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 65,12 | — | 65,05 % |
| H | 5,43 | — | 5,65 „ |
| N | 10,85 | 10,98 | —. |

Es ist löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heissem Chloroform und unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Petroläther.

Durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Brenzcatechinessigsäure hat Moureu[1]) einen Körper erhalten, der bei 193° schmilzt, und der in weissen quadratischen Schuppen krystallisirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8O_3C_6H_5N_2H$, er scheint also mit dem oben beschriebenen Phenylhydrazid identisch zu sein.

Hesse[1]) erhielt durch zwölfstündiges Erhitzen seines 1,2,6-Trioxyhydrocumarons, das, wie schon früher erwähnt, Moureu für Brenzcatechinessigsäure hielt, mit Phenylhydrazin auf 100° im Einschlussrohr einen in Aether unlöslichen, stickstofffreien Körper vom Schmelzp. 189°, der aus Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisirt, und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung zeigt. Die Bildung eines derartigen stickstofffreien Körpers, vor allen Dingen aber der Umstand, dass nach 12stündigem Erhitzen noch eine grosse Menge unveränderten Cumarinderivates und Phenylhydrazins im Rohre vorhanden war, spricht gegen eine Identität dieses Trioxyhydrocumarons mit der o-Oxyphenoxyessigsäure; es müsste sich sonst unter jenen Bedingungen auf jeden Fall das oben beschriebene Phenylhydrazid gebildet haben.

## Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechinessigsäure.

Bei der Untersuchung des Brenzcatechinacetanilids versuchte ich durch Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosoderivat desselben zu bekommen. Statt dessen aber erhielt ich einen Körper, der weiter unten beschrieben werden soll, und der sich als ein zweifach nitrirtes Produkt des Anilids erwies. Um über diese Reaction Klarheit zu gewinnen, wurde zunächst das Verhalten von salpetriger Säure der Brenzcatechinessigsäure gegenüber etwas eingehender studirt.

In eine alkoholische Lösung von Brenzcatechinessigsäure wurde trockene, gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, die

---

[1]) Chem. Centr. 1898, 10.
[2]) Ber. 31, 589.

durch Behandeln von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure hergestellt wurde. Dabei färbte sich die Lösung tief rothbraun und erwärmte sich ziemlich bedeutend. Das Einleiten wurde so lange fortgesetzt, bis sich beim Versetzen der Lösung mit Wasser unter Entwicklung grosser Mengen von Aethylnitrit ein weisser flockiger Körper ausschied. Dauerte das Einleiten zu lange, so wurde eine schmierige, dunkel gefärbte Masse erhalten, aus der kein krystallisirbares Produkt ausgeschieden werden konnte. Wurde jedoch das Einleiten im richtigen Augenblicke unterbrochen, so blieben beim Verdunsten des Alkohols weisse Krystalle zurück, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es wurden so weisse, glänzende Blättchen erhalten, die bei 88° schmolzen, und die leicht löslich waren in Alkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Die Lösungen des Körpers besitzen eine gelbe Farbe.

Bringt man den Körper in den Exsiccator, oder lässt man ihn längere Zeit an der Luft stehen, so färbt er sich nach und nach gelb; dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man ihn zum Schmelzen bringt.

Er geht dadurch in eine bei 79° schmelzende Verbindung über. Dieser Farbenwechsel ist durch Verlust von Wasser bedingt, denn der gelbe Körper färbt sich wieder weiss, wenn er in eine feuchte Atmosphäre gebracht wird und liefert das bei 88° schmelzende Produkt.

Der durch Erhitzen auf 100° getrocknete gelbe Körper vom Schmelzp. 79° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3423 Grm. gaben 0,5263 Grm. $CO_2$ und 0,1094 Grm. $H_2O$, entsprechend 41,93 % C und 3,55 % H.

II. 0,2291 Grm. gaben 0,3513 Grm. $CO_2$ und 0,0778 Grm. $H_2O$, entsprechend 41,82 % C und 3,77 % H.

III. 0,2006 Grm. lieferten 18,4 Ccm. N bei 20° und 754 Mm., entsprechend 10,36 % N.

IV. 0,1290 Grm. lieferten 11,5 Ccm. N bei 21° und 749 Mm., entsprechend 9,95 % N.

Aus diesen Werthen lässt sich die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_8$ berechnen, die auf den Aethylester einer zweifach nitrirten Brenzcatechinessigsäure hindeutet.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}$:

| | |
|---|---|
| C | 41,96 % |
| H | 3,49 „ |
| N | 9,79 „. |

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 41,93 | 41,82 | — | — |
| H | 3,55 | 3,77 | — | — |
| N | — | — | 10,36 | 9,95 %. |

Der weisse, bei 88° schmelzende Körper, wurde lufttrocken analysirt.

0,2527 Grm. gaben 0,3649 Grm. $CO_2$ und 0,0933 Grm. $H_2O$, entsprechend 39,38 % C und 4,12 % H.

| Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_8+H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 39,47 | 39,38 % |
| H | 3,85 | 4,12 „. |

Es hat also unter oben angeführten Bedingungen die salpetrige Säure nitrirend gewirkt, was ja nicht allzu selten beobachtet wird; so bildet sich z. B. durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Guajacol das 4,5-Dinitroguajacol. Die so entstandene Nitrosäure hat dann mit dem vorhandenen Aethylalkohol den Dinitrobrenzcatechinessigsäureäthylester gebildet, der in reinem Zustande gelb ist und bei 79° schmilzt, während er, wenn er 1 Mol. Wasser enthält, weiss aussieht und den Schmelzp. 88° besitzt. Kocht man diesen Ester mit Kalilauge, so löst er sich nach und nach, und man erhält beim Ansäuern der Lösung gelbe Krystalle, die identisch sind mit der weiter unten beschriebenen wasserhaltigen Dinitrobrenzcatechinessigsäure vom Schmelzp. 122°.

Leitet man in Eisessig, der Brenzcatechinessigsäure zum Theil gelöst, zum Theil suspendirt enthält, gasförmige salpetrige Säure ein, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und der nicht gelöste Theil der Brenzcatechinessigsäure geht allmählich in Lösung. Bei weiterem Einleiten sieht man Stickstoffoxyd entweichen, die Lösung bekommt einen Stich ins Grüne, und es scheiden sich gelbe Krystalle aus, die als die wasserfreie Dinitrobrenzcatechinessigsäure vom Schmelzp. 147° bestimmt wurden.

Setzt man das Einleiten der salpetrigen Säure fort, so lösen sich unter starker Gasentwicklung die ausgeschiedenen gelben Krystalle wieder auf, und beim Verdampfen der zuletzt nur noch wenig gefärbten Flüssigkeit blieb ein Körper zurück, der, aus Aether umkrystallisirt, in farblosen Prismen vom Schmelzp. 101° erhalten wurde. Er erwies sich als stickstofffrei, die Analyse des lufttrockenen Körpers lieferte folgende Werthe:

0,2852 Grm. gaben 0,2011 Grm. $CO_2$ und 0,1262 Grm. $H_2O$, entsprechend 19,28 % C und 4,92 % H.

0,1991 Grm. gaben 0,1410 Grm. $CO_2$ und 0,0937 Grm. $H_2O$, entsprechend 19,31 % C und 5,22 % H.

Aus diesen Werthen kann man die Formel $C_2H_6O_6$ berechnen.

| | Berechnet für $C_2H_6O_6$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 19,05 | 19,23 | 19,31 % |
| H | 4,76 | 4,92 | 5,22 „. |

Der fragliche Körper besass saure Eigenschaften, gab ein in Essigsäure unlösliches Kalksalz und zeigte alle charakteristischen Reactionen der Oxalsäure, die ja mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, was der oben berechneten Formel $C_2H_6O_6$ $[= C_2H_2O_4 + 2H_2O]$ entspricht.

Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine Lösung des Brenzcatechinacetanilids in Alkohol tritt bedeutende Erwärmung ein, und es scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, in gelben verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 199° erhalten wurde. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,2029 Grm. gaben 0,3744 Grm. $CO_2$ und 0,0687 Grm. $H_2O$, entsprechend 50,32 % C und 3,76 % H.

II. 0,1882 Grm. gaben 0,3507 Grm. $CO_2$ und 0,0632 Grm. $H_2O$, entsprechend 50,82 % C und 3,73 % H.

III. 0,1744 Grm. lieferten 19,9 Ccm. N bei 20° und 744 Mm., entsprechend 12,94 % N.

IV. 0,1779 Grm. lieferten 20,0 Ccm. N bei 20° und 751 Mm., entsprechend 12,69 % N.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_2CONHC_6H_5\\OH\end{cases}$:

| | |
|---|---|
| C | 50,45 % |
| H | 3,30 „ |
| N | 12,61 „. |

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 50,32 | 50,82 | — | — |
| H | 3,76 | 3,73 | — | — |
| N | — | — | 12,94 | 12,69 %. |

Das gebildete Dinitrobrenzcatechinacetanilid ist löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Durch Kochen mit Natronlauge wird es nach und nach gelöst, es wird Anilin abgespalten, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure kann man die schon mehrfach erwähnte Dinitrobrenzcatechinessigsäure erhalten, wodurch der Beweis erbracht ist, dass beide Nitrogruppen sich nicht an dem Anilinreste befinden.

## Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzcatechinessigsäure.

Salpetersäure tritt mit der Brenzcatechinessigsäure sehr leicht in Reaction. Schon beim Behandeln der letzteren mit verdünnter Salpetersäure zeigt eine allmählich eintretende Gelbfärbung der Lösung, dass eine Einwirkung stattgefunden hat. Bei Anwendung concentrirter Säure ist dieselbe bedeutend energischer, und bringt man endlich rauchende Salpetersäure mit freier Brenzcatechinessigsäure zusammen, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und unter Auftreten rother Dämpfe eine äusserst heftige Reaction.

Es gelang mir, zwei Nitroprodukte der Brenzcatechinessigsäure darzustellen.

### Mononitrobrenzcatechinessigsäure,

$$C_6H_3NO_2\begin{cases}OCH_2COOH\\OH\end{cases}.$$

Versetzt man eine Lösung von Brenzcatechinessigsäure in Eisessig mit so viel Salpetersäure, dass auf 1 Mol. $C_8H_8O_4$ 1 Mol. $HNO_3$ kommt, so färbt sich die Lösung gelbroth. Sie

wurde dann etwa 6 Stunden lang sich selbst überlassen, worauf beim Verjagen des Eisessig eine röthlich gefärbte Krystallmasse zurückblieb. Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein Theil in Lösung ging. Die von dem rothgelben Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde, abfiltrirte schmutziggelbe Lösung schied beim Erkalten bräunlich gefärbte Nadeln aus. Durch mehrmaliges Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser wurden weisse, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 183° erhalten, die, nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt, folgende Zahlen gaben.

0,1084 Grm. lieferten 0,1785 Grm. $CO_2$ und 0,0365 Grm. $H_2O$, entsprechend 44,91 % C und 3,74 % H.

0,1176 Grm. lieferten 7,2 Ccm. N bei 20° und 746 Mm., entsprechend 6,86 % N.

| | Berechnet für $C_9H_7NO_6$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 45,07 | 44,91 | — |
| H | 3,29 | 3,74 | — |
| N | 6,57 | — | 6,86 %. |

Die Mononitrobrenzcatechinessigsäure ist mit etwas gelber Farbe löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in Aether und unlöslich in Ligroïn und Benzol. Mit Natriumcarbonat giebt sie ein orangefarbenes, mit Ammoniak ein gelbes Salz, die beide leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

### Dinitrobrenzcatechinessigsäure,

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_2COOH\\OH\end{cases}.$$

Eine wässrige Lösung von 10 Grm. Brenzcatechinessigsäure wurde mit 10 Grm. concentrirter Salpetersäure, also mehr als 2 Mol. entsprechend, versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung ein und die Lösung schied beim Eindampfen gelbe Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden kleine, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 122° erhalten. Erhitzt man dieses Produkt einige Zeit über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Wasserverlust in einen gleichfalls gelben Körper vom Schmelzp. 147° über, der durch Umkrystallisiren aus Benzol in gelben Kryställchen von demselben Schmelzpunkte erhalten wird.

Es wurde zunächst das wasserfreie Produkt analysirt.

0,2145 Grm. gaben 0,2937 Grm. $CO_2$ und 0,0494 Grm. $H_2O$, entsprechend 37,34 % C und 2,56 % H.

0,1953 Grm. lieferten 19,0 Ccm. N bei 20° und 754 Mm., entsprechend 11,02 % N.

| | Berechnet für $C_8H_8N_2O_8$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 37,21 | 37,34 | — |
| H | 2,33 | 2,56 | — |
| N | 10,85 | — | 11,02 %. |

Das aus Wasser umkrystallisirte Produkt vom Schmelzpunkt 122° gab folgende Zahlen:

0,3943 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren 0,0268 Grm. $H_2O$, entsprechend 6,80 % $H_2O$.

0,2063 Grm. gaben 0,2657 Grm. $CO_2$ und 0,0606 Grm. $H_2O$, entsprechend 35,13 % C und 3,26 % H.

0,2401 Grm. lieferten 22,2 Ccm. N bei 20° und 750 Mm., entsprechend 10,33 % N.

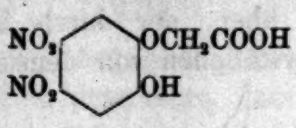
| Berechnet für $C_8H_6N_2O_8 + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,52 | 6,80 % |
| C | 34,78 | 35,15 „ |
| H | 2,89 | 3,26 „ |
| N | 10,15 | 10,33 „. |

Es wird also durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzcatechinessigsäure eine Dinitrosäure erhalten, und zwar ist diese identisch mit dem durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Produkte.

Diese Dinitrobrenzcatechinessigsäure krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser und besitzt dann den Schmelzp. 122°, die wasserfreie Säure schmilzt bei 147°.

Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure, die, wie oben erwähnt, äusserst stürmisch verläuft, erhält man nur die Dinitrosäure, überhaupt gelang es mir, auch bei Anwendung energischerer Nitrirungsmittel, nicht, ein höher nitrirtes Produkt herzustellen.

Da durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Guajakol das 4,5-Dinitroguajakol entsteht, so dürfte für die Dinitrosäure in erster Linie die Formel




in Betracht kommen.

Die Dinitrosäure ist eine ziemlich starke Säure, die Lackmus intensiv röthet und Kohlensäure leicht aus ihren Salzen austreibt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Petroläther. In geringem Maasse ist sie mit Wasserdämpfen flüchtig; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht verändert. Erhitzt man sie einige Zeit mit Aethylalkohol, so wird sie in den schon oben beschriebenen Aethylester übergeführt, leichter und schon in der Kälte geschieht dies, wenn man in die alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet.

Das Natriumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_2COONa\\ONa\end{cases} + H_2O$, wurde durch Eintragen der Säure in eine heisse Sodalösung dargestellt; beim Eindampfen der Lösung blieben lange, gelbe, verfilzte Nadeln zurück. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit Natronlauge, so erhält man das Salz als kanariengelben Niederschlag. Es wurde aus Wasser umkrystallisirt und lufttrocken analysirt.

0,1821 Grm. verloren beim Trocknen 0,0108 Grm., entsprechend 5,9 % $H_2O$,

und gaben 0,0797 Grm. $Na_2SO_4$, entsprechend 14,20 % Na.

| Ber. für $C_8H_4N_2O_8Na_2 + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 5,63 | 5,90 % |
| Na | 14,37 | 14,20 „ . |

Das Kaliumsalz ist dem Natriumsalz sehr ähnlich, ebenso das Ammonsalz, beide besitzen gelbe Farbe und sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kalksalz, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_2COO\\O\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!Ca\end{cases}$. — Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit einer solchen von Chlorcalcium, so erhält man einen gelben Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Derselbe wurde nach dem Trocknen bei 120° analysirt.

0,1920 Grm. lieferten 0,0863 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 13,21 % Ca.

Der Körper $C_8H_4N_2O_8Ca$ enthält 13,51 % Ca.

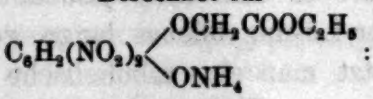
Das Baryumsalz besitzt orangegelbe Farbe, ist im übrigen dem Kalksalze sehr ähnlich.

Mit Bleiacetat giebt die Lösung des Natriumsalzes der Dinitrosäure einen kanariengelben Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist; mit Silbernitrat entsteht anfangs eine gallertartige Masse, die sich bald zu einem hellgelben, ziemlich beständigen Körper zusammenballt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Esters der Dinitrosäure Ammoniak ein, so erhält man einen schön gelb gefärbten Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Aus heissem Alkohol krystallisirt der Körper in gelben, verfilzten Nadeln, die bei 220° schwarz werden.

0,2262 Grm. lieferten 0,2364 Grm. $CO_2$ und 0,0885 Grm. $H_2O$, entsprechend 39,35 % C und 4,35 % H.

0,1861 Grm. lieferten 23,7 Ccm. N bei 21° und 754 Mm., entsprechend 14,06 % N.



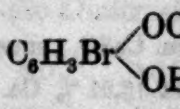
| | Berechnet für | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 39,60 | 39,35 | — |
| H | 4,24 | 4,35 | — |
| N | 13,86 | — | 14,06 %. |

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethylester der Dinitrosäure bildet sich selbst bei 180° nicht das zu erwartende Amid, sondern das sehr beständige Ammonsalz des Brenzcatechinessigsäureäthylesters.

## Einwirkung von Brom auf Brenzcatechinessigsäure.

Bringt man Brom unter irgend welchen Bedingungen mit Brenzcatechinessigsäure zusammen, so zeigt die bald eintretende Entwicklung von Bromwasserstoff an, dass eine Einwirkung stattfindet, und es ist nicht schwer, aus dem Reactionsprodukt krystallisirende bromhaltige Verbindungen zu isoliren. Dabei ist es leicht, die Reaction so zu leiten, dass ganz bestimmte Bromderivate entstehen.

### Monobrombrenzcatechinessigsäure,



In eine ätherische Lösung von Brenzcatechinessigsäure wurde nach und nach so viel Brom eingetragen, dass auf 1 Mol.

Säure 2 Atome Brom kamen. Es trat starke Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und die durch das freie Brom hervorgerufene rothe Färbung der Flüssigkeit verschwand allmählich. Nachdem die Lösung einen halben Tag gestanden hatte, wurde der Aether verdunstet, und es blieb eine etwas gelblich gefärbte, schmierige Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde auf der Thonplatte abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Es wurden so weisse Nadeln vom Schmelzp. 158° erhalten, die, nachdem sie bei 120° getrocknet waren, analysirt wurden.

0,2073 Grm. lieferten 0,2925 Grm. $CO_2$ und 0,0551 Grm. $H_2O$, entsprechend 38,48 % C und 2,95 % H.

0,2383 Grm. gaben 0,1830 Grm. AgBr, entsprechend 32,68 % Br.

| Der Körper $C_8H_7O_4Br$ enthält: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 38,87 | 38,48 | — |
| H | 2,83 | 2,95 | — |
| Br | 32,39 | — | 32,68 %. |

Die Monobrombrenzcatechinessigsäure ist löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Durch Kalilauge wird sie auch beim Kochen nicht zerlegt, es bildet sich das lösliche Kaliumsalz, aus dem die unveränderte Säure wieder abgeschieden werden kann. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes, das in Wasser sehr leicht löslich ist, giebt mit Silbernitrat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst wird, wobei aber, ebenso wie beim Stehen am Lichte, theilweise Zersetzung eintritt. Beim Versetzen mit Chlorbaryum fallen nach einiger Zeit weisse Kryställchen, die sich in heissem Wasser schwer lösen; mit Bleiacetat erhält man einen weissen Niederschlag.

Kocht man die alkoholische Lösung kurze Zeit mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so erhält man beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser eine milchige Trübung, die mit Aether ausgezogen werden kann. Beim Verdunsten des Aethers blieben weisse Krystalle zurück, die in verdünntem Alkohol gelöst wurden. Aus diesem schied sich der Monobrombrenzcatechinessigsäureäthylester in langen, farb-

losen Prismen vom Schmelzp. 48° aus. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach hellgrüne Färbung. Durch Verseifen kann man aus ihm wieder die bei 158° schmelzende Monobromsäure erhalten.

Dibrombrenzcatechinessigsäureäthylester,

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}.$$

10 Grm. Brenzcatechinessigsäure wurden in Chloroform suspendirt und zu der kühl gehaltenen Flüssigkeit allmählich 19 Grm. Brom mittelst Tropftrichters zugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und es entwickelten sich grosse Mengen von Bromwasserstoff. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde so lange erwärmt, bis alles freie Brom verschwunden war. Dann wurde das Chloroform verjagt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schied sich ein weisses Oel aus, welches bald zu einer festen Masse erstarrte, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse Täfelchen lieferte. Diese schmolzen bei 89° unter Aufschäumen und gingen dabei in einen Körper vom Schmelzp. 69° über.

Es wurde zunächst der durch Erhitzen auf 100° getrocknete Körper vom Schmelzp. 69° analysirt.

0,2465 Grm. gaben 0,3048 Grm. $CO_2$ und 0,0585 Grm. $H_2O$, entsprechend 33,72 % C und 2,64 % H.

0,3180 Grm. gaben 0,3384 Grm. AgBr, entsprechend 45,28 % Br.

| $C_6H_2Br_2\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}$: | Berechnet für | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 33,90 | 33,72 | — |
| H | 2,82 | 2,64 | — |
| Br | 45,20 | — | 45,28 %. |

0,6649 Grm. des lufttrockenen bei 89° schmelzenden Körpers verloren beim Trocknen bei 90° 0,0174 Grm. $H_2O$, entsprechend 2,61 %.

Der Körper $C_{10}H_{10}Br_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ enthält 2,48 % $H_2O$.

Es war also hier der Aethylester der Dibrombrenzcatechinessigsäure erhalten worden, der aus verdünntem Alkohol

mit $^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine sehr schwache, hellgrüne Färbung.

Kocht man ihn mit Kalilauge, so löst er sich bald darin auf, und es scheidet sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein weisser Körper aus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Man erhält so die

Dibrombrenzcatechinessigsäure, $C_6H_2Br_2\begin{cases}OCH_2COOH\\OH\end{cases}$,

in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 154°. Sie wurde nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

0,1930 Grm. gaben 0,2060 Grm. $CO_2$ und 0,0339 Grm. $H_2O$, entsprechend 29,11 % C und 1,95 % H.

| | Berechnet für $C_8H_6O_4Br_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 29,45 | 29,11 % |
| H | 1,84 | 1,95 „ |

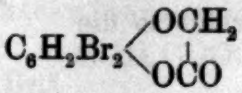
Die Dibromsäure ist löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und röthet Lackmus. Beim Erwärmen mit Alkohol giebt sie leicht den oben beschriebenen Ester. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht zerlegt, was darauf hinweist, dass die Substitution im Kern und nicht im Essigsäureradikal erfolgt ist. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine blaue Färbung.

Die Alkalisalze der Dibromsäure sind weisse, in Wasser leicht lösliche Körper; ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen ziemlich beständigen Niederschlag, mit Calcium-, Baryum- und Bleilösung fallen ebenfalls weisse Körper, von denen das Calciumsalz nicht allzuschwer, das Baryumsalz schon schwerer und das des Bleies kaum löslich ist in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Ammonsalzes einen schön dunkelblauen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser schwarz färbt.

Löst man den Aethylester der Dibromsäure in Alkohol und leitet Ammoniak ein, so erhält man einen weissen Nieder-

schlag, der wenig löslich ist in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Aether, und der bei etwa 200° unter Schwarzwerden schmilzt. Auch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammon auf 180° im Einschlussrohr wird der Körper nicht verändert, während er sich beim Erhitzen über 200° zersetzt.

Lakton der Dibrombrenzcatechinessigsäure,



Dibrombrenzcatechinessigsäure wurde längere Zeit auf 180° erhitzt und dann die durch Abkühlen erstarrte Masse mit Ligroïn ausgekocht. Es ging ein nicht allzu grosser Theil in Lösung; der Rückstand erwies sich als unveränderte Säure. Beim Verdunsten der abfiltrirten Lösung schieden sich kleine Nadeln aus, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren und bei 103° schmolzen. Nebenbei aber wurden auch, allerdings in sehr geringer Menge, feine, lange, farblose Nadeln erhalten, die bei 77° schmolzen, dann wieder erstarrten und bei 102° zum zweiten Male flüssig wurden. Leider erhielt ich den Körper nur einmal in etwas grösserer Menge, während ich sonst stets unter scheinbar denselben Bedingungen nur den bei 103° schmelzenden Körper bekam.[1])

Das bei 103° schmelzende Produkt erhält man auch, wenn man die Dibromsäure der Destillation unter vermindertem Druck unterwirft. Es ging bei 264° unter 140 Mm. Druck eine Flüssigkeit über, die bald erstarrte. Das Auftreten stechender Dämpfe deutete an, dass geringe Zersetzung eingetreten war. Die erstarrte Masse wurde mit Ligroïn behandelt, wobei ein kleiner Theil, der sich als Dibromsäure erwies, ungelöst blieb. Aus der Lösung schieden sich beim Verdunsten des Ligroïns nur kleine Kryställchen, nicht die oben erwähnten langen Nadeln aus; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther wurde ein weisser Körper erhalten, der bei 106° schmolz. Er wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

---

[1]) Eine Verbrennung jenes bei 77° schmelzenden Produktes ergab Werthe, die ziemlich genau auf Dibromsäure stimmten, doch ist ein Fehler nicht ausgeschlossen.

0,1186 Grm. gaben 0,1359 Grm. $CO_2$ und 0,0203 Grm. $H_2O$, entsprechend 31,25 % C und 1,90 % H.

0,1974 Grm. lieferten 0,2464 Grm. AgBr, entsprechend 53,12 % Br.

Der Körper $C_6H_2Br_2\begin{cases}OCH_2\\|\\OCO\end{cases}$

| | enthält: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 31,17 | 31,25 | — |
| H | 1,30 | 1,90 | — |
| Br | 51,95 | — | 53,12 %. |

Diese Werthe stimmen zwar nicht gut überein mit den berechneten, doch lassen sie erkennen, dass die Dibromsäure durch das Erhitzen eine Anreicherung an Brom und Kohlenstoff auf Kosten des Wasserstoffs erfahren hat, und es ist wohl die Annahme berechtigt, dass in dem bei 106° schmelzenden Körper das Anhydrid oder Lakton der Dibromsäure vorliegt, da auch die Eigenschaften des Körpers diese Annahme unterstützen. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, während, wie schon oben hervorgehoben, die Säure eine tiefblaue hervorbringt. Kocht man die Substanz längere Zeit mit Wasser, so löst sie sich allmählich und es scheidet sich beim Erkalten die Dibromsäure vom Schmelzp. 154° aus. Durch Kochen mit Alkalien erhält man Salze der Dibromsäure.

Tribrombrenzcatechinessigsäureäthylester,

$$C_6HBr_3\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}.$$

Lässt man auf eine Suspension von Brenzcatechinessigsäure in Chloroform Brom im Ueberschuss einwirken, so werden ohne Schwierigkeit zwei Wasserstoffatome ersetzt, während die weitere Einführung von Brom auch beim Erhitzen nur sehr langsam erfolgt. Durch Anwendung eines Bromüberträgers kann man die Reaction bedeutend unterstützen, und man erhält dann leicht die dreifach bromirte Säure.

Zu 10 Grm. Brenzcatechinessigsäure und $^1/_2$ Grm. Eisenfeile, die in Chloroform suspendirt waren, wurden allmählich 31 Grm. Brom zugetropft und dann das Ganze mehrere Stunden lang unter Rückflusskühlung im Sieden erhalten. Das Re-

actionsprodukt wurde genau so behandelt, wie dies bei Darstellung des Dibromesters beschrieben ist. Es wurden so weisse Blättchen vom Schmelzp. 118° erhalten. Die Krystalle wurden bei 110° getrocknet und dann analysirt.

0,2673 Grm. gaben 0,2678 Grm. $CO_2$ und 0,0514 Grm. $H_2O$, entsprechend 27,32 % C und 2,14 % H.

0,2600 Grm. lieferten 0,3447 Grm. AgBr, entsprechend 56,42 % Br.

Der Körper $C_6HBr_3\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{cases}$

| | enthält: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 27,71 | 27,32 | — |
| H | 2,08 | 2,14 | — |
| Br | 55,43 | — | 56,42 %. |

Der Tribromester ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine nur ganz schwach hellgrüne Färbung.

Durch Kochen mit Kalilauge wird der Ester ziemlich langsam gelöst; durch Ansäuern erhält man aus der Lösung einen weissen gelatinösen Niederschlag, der aus allen heissgesättigten Lösungen sich wieder als gelatinöse Masse abschied. Da die freie Tribromessigsäure nicht krystallisirt zu erhalten war, wurde durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung das Ammonsalz dargestellt. Es entstand ein weisser Niederschlag vom Schmelzp. 205°, der leicht löslich war in Wasser und heissem Alkohol und unlöslich in Aether. Das aus Wasser umkrystallisirte Salz wurde nach dem Trocknen analysirt.

0,2236 Grm. gaben 0,1864 Grm. $CO_2$ und 0,0410 Grm. $H_2O$, entsprechend 22,74 % C und 2,04 % H.

0,3336 Grm. lieferten 10 Ccm. N bei 15° und 760 Mm., entsprechend 3,48 % N.

Ber. für $C_6HBr_3\begin{cases}OCH_2COONH_4\\OH\end{cases}$:

| | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 22,75 | 22,74 | — |
| H | 1,90 | 2,04 | — |
| N | 3,32 | — | 3,48 %. |

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat, Baryumchlorid und Bleiacetat weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Leichter als nach der oben angegebenen Methode erhält man die Tribromsäure, wenn man Brenzcatechinessigsäure mit überschüssigem Brom zusammenreibt. Die Reaction ist ziemlich heftig, doch ist es nicht nöthig, dieselbe durch Abkühlen zu mässigen. Nach beendigter Reaction und Verjagen des überschüssigen Broms resultirt eine etwas gelblich gefärbte Masse, die Tribrombrenzcatechinessigsäure ist.

Wie aus den oben angeführten Zahlen hervorgeht, liegen die Schmelzpunkte der drei bisher beschriebenen Brombrenzcatechinessigsäuren sehr nahe zusammen, so dass es schwer ist, durch dieselben die Säuren auseinander zu halten, es empfiehlt sich, zu diesem Zwecke die leicht zu erhaltenden Aethylester darzustellen, die durch ihre Schmelzpunkte sicher unterschieden werden können.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Esters der Tribromsäure Ammoniakgas ein oder erhitzt man diesen Aethylester mit alkoholischem Ammon auf 180°, so erhält man in beiden Fällen einen weissen Körper, der schwer löslich ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Er schmilzt bei 217° unter Schwarzwerden und entwickelt mit Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak. Er wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt.

0,3272 Grm. lieferten 8,3 Ccm. N bei 12° und 760 Mm., entsprechend 3,01 % N.

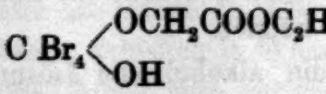
Ber. für $C_6HBr_3\begin{cases}OCH_2COOC_2H_5\\ONH_4\end{cases}$ : Gefunden:

N 3,11 3,01 %.

Es hat sich also das Ammonsalz des Esters gebildet, die Säure verhält sich demnach in dieser Hinsicht genau wie die Dinitrosäure. Erhitzt man dieses Ammonsalz einige Stunden lang auf 130°, so schmilzt es nach und nach und geht in einen stickstofffreien Körper vom Schmelzp. 118° über. Es spaltet also leicht das Ammoniak wieder ab und verwandelt sich in den Ester zurück, was, wie auch die Bildung einbasischer Salze anzeigt, dass der Säurecharakter der Phenolgruppe durch den Eintritt der Bromatome lange nicht in dem Maasse erhöht wird, als dies durch Nitrogruppen geschieht.

Ebensowenig wie durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester der Tribomsäure, gelang es, das Amid derselben durch Erhitzen des Ammonsalzes der Tribromsäure im Einschlussrohre zu erhalten. Aus dem auf 210° erhitzten Rohre entwichen beim Oeffnen grosse Mengen eines stechend riechenden Gases, das beim Einleiten in Silbernitrat einen gelben Niederschlag erzeugte, sich also als Bromwasserstoff erwies, während die Substanz selbst vollständig verkohlt erschien. Das Ammonsalz hatte sich also unter Bromwasserstoffabspaltung vollständig zersetzt.

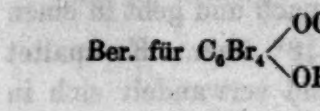
Tetrabrombrenzcatechinessigsäureäthylester,



In einem Druckkolben wurde zunächst durch Behandeln von freier Brenzcatechinessigsäure mit Brom die Tribromsäure hergestellt. Als die Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde mehr Brom, als zur Bildung der Tetrabromsäure nöthig war, zugebracht, der Kolben verschlossen und dann 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Bromwasserstoff, und es wurde durch Verjagen des nicht verbrauchten Broms ein schwach gelblich gefärbter Rückstand erhalten, der in heissem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein weisser Körper aus, der aus 95 procent. Alkohol umkrystallisirt wurde.

Es ergaben sich feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 153°. Der bei 110° getrocknete Körper gab bei der Analyse folgende Werthe:

0,2744 Grm. Substanz gaben 0,2395 Grm. $CO_2$ und 0,0479 Grm. $H_2O$, entsprechend 23,80 % C und 1,94 % H.



| | Ber. | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 23,44 | 23,80 % |
| H | 1,56 | 1,94 „. |

Der Aethylester der Tetrabromsäure ist löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol,

Ligroïn und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid kaum eine Färbung. Die

Tetrabrombrenzcatechinessigsäure,

$$C_6Br_4\begin{cases}OCH_2COOH\\OH\end{cases},$$

kann aus dem Ester leicht dargestellt werden. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Aus ihren Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten, wie die Tribromsäure in gelatinöser Form aus. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurde ein weisses Pulver erhalten, das bei 231° unter Schwarzwerden schmilzt.

0,2225 Grm. gaben 0,3455 Grm. AgBr, entsprechend 66,08 % Br.

| | Berechnet für $C_8H_4O_4Br_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 66,12 | 66,08 %. |

Die Tetrabromsäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus, durch kochende Kalilauge wird sie nicht zersetzt. Sie besitzt grosse Neigung zur Esterbildung, die schon bei kurzem Erwärmen mit Alkohol eintritt. Mit Eisenchlorid giebt ihre alkoholische Lösung eine violette Farbe. Ihre Salze sind, wie die der anderen Bromsäuren, einbasisch.

Das Natriumsalz, $C_6Br_4\begin{cases}OCH_2COONa\\OH\end{cases}$, wurde erhalten durch Eintragen der Säure in eine heisse Sodalösung. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer breiigen Masse, die einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das in langen verfilzten Nadeln krystallisirende Salz wurde nach dem Trocknen analysirt.

0,4406 Grm. lieferten 0,0551 Grm. $Na_2SO_4$, entsprechend 4,06 % Na.

| | Berechnet für $C_8H_3O_4Br_4Na$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 4,55 | 4,06 %. |

Die Tetrabrombrenzcatechinessigsäure kann auch durch Einwirkung von Monochloressigester auf Tetrabrombrenzcatechin erhalten werden; jedoch ist die Ausbeute sehr mangelhaft.

Bei vorliegender Untersuchung hat sich Folgendes ergeben:

Die Brenzcatechinessigsäure ist eine wohlcharakterisirte, ziemlich starke Säure. In manchen Beziehungen ist sie der von Fritzsche untersuchten Phenoxylessigsäure ähnlich, indem z. B. es bei beiden nicht mehr möglich ist, die Wasserstoffatome des Essigsäureradicals durch Brom zu ersetzen. Andererseits bedingt die Anwesenheit der orthoständigen Hydroxylgruppe manche Verschiedenheiten von jener. Sie bewirkt einestheils, dass leicht durch Abspaltung von Wasser, Salzsäure oder anderer Verbindungen Laktonbildung eintritt, die allerdings, wie es scheint, durch Eintritt von Substituenten in den Kern erschwert wird, anderentheils erhöht sie ganz bedeutend die Substitutionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome und die Beständigkeit der Substitutionsprodukte. Denn während Fritzsche von der Phenoxylessigsäure nur das Monobromderivat darstellen konnte, durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitroprodukt überhaupt nicht erhielt, kann man leicht zwei Nitrogruppen in die Brenzcatechinessigsäure einführen, und fast ebenso leicht lassen sich alle vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzen.

# Gedächtnissrede gehalten bei der akademischen Trauerfeier für R. W. Bunsen am 11. November 1899 in der Aula der Universität Heidelberg;

von

**Theodor Curtius.**[1])

Vorher: Trauermusik beim Tode Siegfrieds von R. Wagner.

Hochansehnliche Versammlung!
Liebe Commilitonen!

Die Klänge, welche die Trauer um Siegfried, den hehren Liebling der Götter, verkünden, sind verhallt. Auch der Mann, dessen Gedächtniss zu feiern wir heute zusammengekommen sind, war im echtesten Sinne des Wortes ein Liebling der Götter, ein Heros der edlen Bestrebungen, in denen sein eminenter Genius die hohe Lebensaufgabe und die wahre Lebensfreude fand. Weit über das Maass gewöhnlichen Menschendaseins hinaus durfte er bis an das neunte Jahrzehnt seines Lebens sich nimmer ermüdender Schaffenskraft erfreuen, und auch die erzwungene Musse des höchsten, allmählich drückender werdenden Greisenalters hat ihm ein gütiges Geschick bis ans Ende sanft und milde gestaltet.

„Bunsen ist todt“: So verbreitete sich am Morgen des 16. August die Trauerkunde durch unsere Stadt, deren Ehrenbürger er mehr als $3^1/_2$ Jahrzehnte gewesen, deren Hochschule er die längste Zeit seiner Thätigkeit als Forscher und Lehrer gewidmet hatte. In wenigen Stunden brachte derselbe Funke, den der Todte so oft zum Leben erweckt hatte, um herrliche wissenschaftliche Erfolge anzubahnen und zu verwirklichen, die Trauerbotschaft in alle Theile der civilisirten Erde, der Erde, deren Antlitz Bunsen den Stempel unseres Jahrhunderts: des Zeitalters der Naturwissenschaften, als der Ersten und Grössten einer hat aufdrücken helfen.

---

[1]) Wortlaut der gehaltenen Rede. Dieselbe findet sich in Bezug auf die wissenschaftlichen Thatsachen vervollständigt in: „Robert Wilhelm Bunsen, ein akademisches Gedenkblatt“, Heidelberg, Universitätsbuchdruckerei von J. Hörning.

Drei Tage später haben wir ihn zu Grabe geleitet. In erhebender Feier umstanden die trauernden Verwandten, Collegen und Freunde seine Bahre. Zahllose Zeichen herzlichster Liebe und Verehrung waren eingetroffen, von dem edlen Fürsten, dem er treu gedient, von Vertretern der wissenschaftlichen Welt. Dichtgedrängt umringten die Einwohner der Stadt das Grab ihres grossen Ehrenbürgers.

Aber das Beste bei dem Trauergeleite des Mannes, der mehr als ein Menschenalter der Stolz und die Zierde unserer Hochschule war, fehlte: Alt Heidelberg trug in den Tagen das Gepräge der akademischen Ferienruhe. Die studirende Jugend war zu fröhlicher Musse auseinandergestoben und konnte am Sarge des Mannes, der ihr so lange ein treuer Führer war, der sich im Verkehr mit der Jugend selbst so lange jung erhielt, nicht mittrauern. Auch viele Freunde und Collegen des Verstorbenen weilten in der Fremde, zum Theil in weiter Ferne.

Da beschloss der Senat unserer Hochschule: Wenn die Pforten der Universität wieder geöffnet seien, wenn die Musenstadt wieder das altgewohnte, jugendbelebte Antlitz zeige, solle die alma mater an feierlichem „Dies“ noch einmal ihrem grossen Sohne eine Stunde ernster Erinnerung weihen, der akademischen Jugend zum Ansporn und zur Nacheiferung in freier Entfaltung der Geisteskräfte, dem Alter zum weihevollen Zurückgedenken, allen ihren Gliedern aber zum frohen und stolzen Ausblick, sei's in die Zukunft, sei's in die Vergangenheit: dass Robert Bunsen so lange der Ihrige war.

Denjenigen, der vor einem Jahrzehnt aus Bunsen's müde gewordenen Händen das Lehramt endgültig übernahm, den ruhmvollen Chemiker Victor Meyer, hat die unerbittliche Hand des Todes in der Blüte seines Schaffens unerwartet jäh dahingerafft. Mir, als dessen nunmehrigem Nachfolger ist daher die Aufgabe zugefallen, dem, was uns heute bewegt, noch einmal in Worten Ausdruck zu geben. Ich, als Zeuge einer weit jüngeren Generation, gehe nur mit Zagen an diesen Versuch, um so mehr, als ich viele ältere und würdigere Männer vor mir sehe, welche zu dem alten Meister als Collegen und Freunde Jahre lang in nahen Beziehungen standen und, in Freud und Leid mit ihm verbunden, von dessen wissen-

schaftlichen Erfolgen Zeugen waren, oder in den Erinnerungen seiner herrlichen Vergangenheit mit ihm leben durften. Den in traulichen Stunden so oft von seinem Munde selbst vernommenen Mittheilungen dieser Freunde und Verwandten verdanke ich von dem, was ich Ihnen, hochansehnliche Versammlung, aus dem reichen Leben Bunsen's nun zu einem kurzen Umriss verdichten möchte, unendlich viel Werthvolles.

Robert Bunsen wurde am 31. März 1811 zu Göttingen geboren. Er entstammt väterlicherseits einer in Arolsen ansässigen Familie, deren Mitglieder mehrfach als Münzmeister aufgeführt werden. Der bekannteste dieser directen Vorfahren ist der Hofmaler, Münzmeister und Bürgermeister Jeremias Bunsen, der in Arolsen von 1688—1752 lebte. Dieser vielseitige Mann war offenbar ein grosser Verehrer der Naturwissenschaften. Seine Schriften: „Wie die Erscheinungen des Donners und des Blitzes, item des Aufsteigens der Dünste, ingleichen des Nordscheins aus elektrischen Wirkungen herzuleiten und erklären sind", ebenso: „Ueber Erklärungen der magnetischen und elektrischen Kräfte", zeigen, wie bereits in Bunsen's Vorfahren das Interesse für eine originelle und vielseitige Behandlung der Naturwissenschaft sich geltend gemacht haben mag.

Ueber Bunsen's Kindheit und erste Jugend ist nur wenig bekannt. Er war der jüngste von 4 Söhnen, deren ältester bereits im Jahre 1819 als Student beim Baden in der Leine ertrank. Der Vater war Bibliothekar und Professor der Sprachwissenschaften an der Universität, humoristisch veranlagt, von heiterem Temperament, gesellig; die Mutter, eine geborene Quensel, die Tochter eines britisch-hannoverschen Officiers, galt als eine Frau von tiefem Gemüth. Beide Eltern sind erfüllt von zärtlicher Liebe zu ihren Söhnen und stolz auf deren gutes Fortschreiten. Es bestand ein ausgedehnter Verkehr mit der weitverzweigten Familie. Im Hause befanden sich vielfach junge Ausländer, namentlich Franzosen, als Pensionäre, wodurch dem jungen Bunsen frühzeitig Gelegenheit zur Ausbildung in fremden Sprachen geboten wurde. Bunsen hat sich selbst in späteren Jahren oft des grenzenlosesten Eigensinnes in seiner Kindheit bezichtigt. Derselbe sei derart gewesen, dass er die Eltern und die Lehrer oft geradezu zur Verzweiflung gebracht habe. Nur der Mutter folgte er

schliesslich in solchen Anfällen. Sehr wahrscheinlich gaben solche Vorkommnisse auch den Anlass, dass er das Göttinger Gymnasium mit dem von Holzminden vertauschte, wo er nach zweijährigem Cursus in der Prima 1828 mit 17 Jahren das Abiturientenexamen absolvirte. Er muss in diesen letzten Jahren eine gute klassische Bildung genossen haben. Noch bis in die allerletzte Zeit las er mit Vorliebe lateinische Schriftsteller, Cicero's Briefe und Sueton in der Ursprache, und in zahlreichen Dankschreiben an gelehrte Gesellschaften, ebenso in seiner Doctor-Dissertation begegnen wir einem auffallend eleganten lateinischen Stil. Bunsen bezog die Universität Göttingen und hat dort seine ganze Studentenzeit zugebracht. Schon als Knabe und Jüngling zeigte er grosse Vorliebe für geognostische Studien, welche durch Fusswanderungen in der Göttinger Gegend und im Harze besonders geweckt worden sein mag. Bei einem mütterlichen Oheim, dem Oberamtmann Eberhard Quensel zu Linden, zwischen Northeim und Osterode, brachte Bunsen mit seinen Brüdern oft die Ferienzeit zu; sie reisten dorthin nach damaliger Scholarenart zu Fuss. Auch schon auf der Schule in Holzminden wurden zahlreiche Wanderungen in die weitere Umgegend des Städtchens unternommen.

Bunsen beschäftigte sich während seiner Göttinger Studienzeit hauptsächlich mit Chemie, Physik und Mineralogie, daneben trieb er auch Mathematik. Den Unterricht in der ersteren genoss er bei Friedrich Stromeyer, der, ursprünglich Mediciner, seit 1806 als Professor der Chemie und Pharmacie in Göttingen wirkte. Stromeyer war ein ausgezeichneter analytischer Chemiker, untersuchte viele Mineralien und Mineralwässer, erkannte die verschiedenen Phosphorsäuren und entdeckte 1817 das Cadmium. Bei ihm hat Bunsen zweifellos zuerst die Vorliebe für die Zweige der angewandten chemischen Wissenschaft eingesogen. Mineralogie und Geognosie trieb er bei Hausmann. Am 4. Juni 1830 löste er eine Preisaufgabe. Dadurch wurde ihm die Möglichkeit gegeben, sich um ausländische Reisestipendien bewerben zu können. In demselben Jahre noch promovirte er im Alter von 19 Jahren mit einer physikalischen Dissertation: „Enumeratio ac descriptio hygrometrorum".

Zwei Jahre später finden wir Bunsen als Stipendiaten auf für die damalige Zeit sehr bedeutenden Reisen. Offenbar nach dem Wunsche des Vaters und seiner Lehrer sollte er sich vor allen Dingen durch eigene Anschauung in den praktischen Zweigen der Chemie weiter ausbilden. Die Besichtigung industrieller Etablissements war ganz besonders vorgesehen. Im Mai 1832 reist Bunsen über Kassel, wo er in Henschel's Maschinenfabrik „eine neue kleine Dampfmaschine" wahrnimmt, über Nordhausen und Magdeburg nach Berlin. Dort treibt er hauptsächlich Studien chemisch-technischer Art. Er besichtigt Fabriken und gewerbliche Etablissements, studirt in den geognostischen und mineralogischen Sammlungen von Weiss und findet das Brüderpaar Heinrich und Gustav Rose. In des ersteren Laboratorium arbeitet er zeitweilig. Aus dieser Zeit datirt die tiefe Freundschaft und Verehrung für den berühmten Chemiker Heinrich Rose; auch die für Mitscherlich, dessen vielseitige chemische und physikalische Ausbildung ihn besonders anziehen musste. Dort verkehrte er ferner mit dem originellen Runge, den Entdecker des Anilins. Charakteristisch ist, dass Bunsen den ursprünglichen Plan, Collegia zu hören, aufgiebt, „als dem Zwecke der Reise, praktische Anschauungen zu gewinnen, völlig zuwider".

Im Juni 1832 fasst Bunsen auf Heinrich Rose's Rath die Fortsetzung seiner Studienreise nach Frankreich ins Auge, um in Paris bis zum Mai des nächsten Jahres Kurse zu hören, dann aber noch in Wien technische Studien in Fabriken befreundeter Männer zu treiben. Am 30. Juli reist er von Berlin ab: über Magdeburg, Schönebeck, wo Fabriken besichtigt werden, zunächst nach Kassel und Giessen. Dort trifft er mit Liebig und dem sich bei diesem aufhaltenden Wöhler zusammen. Hier lernt er auch den jüngeren Gay-Lussac kennen. Liebig giebt ihm Empfehlungen an Pelouze in Paris. Bunsen's Interesse reizt das Studium des Mineralien-Cabinets in Giessen und namentlich das einer in der Nähe gelegenen Zuckerfabrik. Dann geht's nach Mainz und rheinabwärts mit Dampfschiff bis Rüdesheim. Geognostische Excursionen zum Niederwald, den damals noch kein nationales Interesse berührt hatte, finden statt. Der junge Doctor wandert zu Fuss weiter rheinabwärts, befährt in Nieder-Mendig

die Bergwerke und verweilt in Bonn in den Museen des Poppelsdorfer Schlosses. Hier trifft er auf Verabredung mit Mitscherlich zusammen und bereist mit diesem 3 Wochen lang die geologisch so hoch interessante Eifel. Nun eilt er allein über Trier und Metz durch die Champagne nach Paris, wo er Ende September im Hôtel „Du Pont des Arts" in St. Germain absteigt. In Paris verblasste gerade das Gespenst der Cholera. In einer Sitzung der Akademie, der er am 22. October beiwohnt, verliest Chevreul, der über ein Jahrhundert alt gewordene Chemiker, damals auf der Höhe seines Ruhmes stehend, eine Abhandlung über die Cholera und deren Behandlung mit schwefliger Säure. In derselben Sitzung wird mitgetheilt, dass es Ampère gelungen sei, in äusserlicher Anwendung der Flusssäure ein Mittel gegen die Krankheit zu finden!

Während seines Aufenthaltes in Paris verkehrte Bunsen viel mit Reiset, Regnault und Pelouze. Dankbar gedachte er oft der vielfachen wissenschaftlichen Anregung, die ihm namentlich durch Regnault zu Theil wurde. Er erhält durch Pelouze und des hannoverschen Gesandten Vermittlung die schwer zu erlangende Erlaubniss als auditeur libre zum Besuche der Vorlesungen der École polytechnique. An Gauthier de Cloubry ist er durch Heinrich Rose empfohlen. Im Hause Brogniart's, des Directors der berühmten Porzellanwerke in Sèvres, lernt er bei sonntäglichen Empfängen die ersten Gelehrten Frankreichs kennen. Die Porzellanfabriken wie zahlreiche andere Werke werden besichtigt. Despretz, Professor der Physik an der Sorbonne, Mitbegründer der Thermochemie, proponirt Bunsen gemeinsame chemisch-physikalische Untersuchungen. Die Abreise von Paris vereitelt diese, wie auch einen für das Frühjahr 1833 geplanten Ausflug an die normannische Küste. Denn inzwischen ist die Verlängerung des Reisestipendiums eingetroffen, um in der Schweiz und in Oesterreich weitere Vervollständigung der chemischen, physikalischen und geognostischen Kenntnisse, namentlich aber auch auf technisch-chemischem Gebiete zu gewinnen.

Bunsen hat seinen Freunden noch in späten Jahren immer wieder mit besonderer Vorliebe von dieser Reise von

Paris nach Wien erzählt und mit köstlichem Humor der merkwürdigen Zwischenfälle und Irrfahrten gedacht, welchen er dabei ausgesetzt war. Er wendet sich Mitte Mai 1833 von Paris durch Burgund in die Auvergne, wo ihn „die alten Feuerberge“ besonders interessiren. Nachdem er in St. Etienne den ersten Anblick einer Dampfeisenbahn (Kohlenbahn) gehabt, finden wir ihn in Lyon wieder. Von dort besucht er die Dauphiné und wandert zu Fuss weiter durch die Porte du Rhône nach Genf. Viel von herrlichstem Wetter begünstigt, durchzieht er nun die Schweiz, im vollen Genusse all der Herrlichkeiten des Hochgebirges schwelgend. Ueber Chamounix, Martigny, die Gemmi und den Vierwaldstätter See gelangt er, oft täglich 10—12 Stunden lang marschirend, nach Chur, wo er bei Freunden aus dem elterlichen Hause zur Rast einkehrt. Bunsen gedachte durch's Engadin und durch Tyrol über Reichenhall, wohin ihn die Salinen zogen, in 3—4 Wochen Wien zu erreichen. Er wandert durch die Viamala und über den Splügen nach Cleven, von da das Bergell hinauf und gelangt über die Maloja in das damals touristisch so gut wie unbekannte Oberengadin. Thalabwärts ziehend, erreicht er Ende Juni bei Nauders die österreichische Grenze. Von einem in ihm den in die Göttinger Unruhen verwickelten Demokraten witternden hohen Grenzpolizeibeamten wird Bunsen in verletzender Weise, trotz ordnungsmässigen Passes, der ja „erschlichen sein könne“, zurückgewiesen, worauf er in einem einzigen, ununterbrochenen 16stündigen Marsch über den Flüela- und Strelapass durch das Schanfigg nach Chur zurückkehrt. Durch Vermittelung seiner dortigen Freunde, namentlich des durch seine naturwissenschaftlichen, besonders chemischen Studien bekannten Herrn von Planta in der Reichenau, bei welchem auch der jugendliche Kekulé später als Assistent eine Zeit lang Zuflucht fand, erhielt Bunsen anderweitige Legitimationspapiere und gelangt nunmehr über Bregenz, den Arlberg, Innsbruck und Salzburg Mitte Juli 1833 nach Wien. Dort wurden bis Anfang September vor allem praktisch-chemische Untersuchungen, namentlich durch Besichtigung zahlreicher industrieller Etablissements betrieben. Durch Unterösterreich, Mähren, über Prag und Dresden, von wo Freiberg zu metallurgischen Studien besucht wird, endlich

über Leipzig gelangt der junge Gelehrte in seine Vater- und Musenstadt Göttingen zurück.

Man kann sich wohl vorstellen, wie nachhaltig solche Erlebnisse auf einen Mann von der Beobachtungsgabe Bunsen's eingewirkt haben müssen. Seine ungeheure Freude an der Natur in allen ihren Formen, die ihm bis ins höchste Alter getreu geblieben ist, vor allem sein Interesse an der Gestaltung der Erdrinde und sein eminent praktisch-chemischer Sinn, der ihn später oft ganz allein zu den ausserordentlichsten Entdeckungen geführt hat, haben zweifellos auf diesen Studienreisen unbegrenzte Nahrung gefunden.

Mit solchen Erfahrungen ausgerüstet finden wir Bunsen als Docent der Chemie in Göttingen thätig. Drei Semester hielt er öffentliche Vorträge. Dann sehen wir ihn als Vertreter des um dieselbe Zeit verstorbenen Stromeyer seit Michaelis 1835 im chemischen Institut mit sechsstündigen Vorlesungen über theoretische und praktische Chemie beschäftigt. Die Zahl seiner Zuhörer belief sich auf die für die damaligen Verhältnisse sehr stattliche Zahl von 44.

Im Januar 1836 herrscht grosse Freude im elterlichen Hause. Wöhler in Cassel hatte den Ruf als Nachfolger Stromeyer's nach Göttingen angenommen; an Bunsen ergeht die Aufforderung, Wöhler's Stelle an der höheren Gewerbeschule in Kassel einzunehmen. Bunsen hatte, wie er oftmals erzählte, auf diesen Erfolg nicht zu hoffen gewagt. Aber derselbe war wohlverdient, denn der junge Forscher hatte die Docentenjahre benutzt, um sehr bedeutende Arbeiten ans Tageslicht zu fördern. Diese Arbeiten Bunsen's aus der Docentenzeit bewegen sich mit Ausnahme von einer kleinen geologisch-mineralogischen Publikation: „Ueber das Vorkommen des Allophans in der Formation des plastischen Thons (1834)“ ganz im Rahmen der reinen Chemie, ergaben aber nebenher einen bis auf den heutigen Tag noch bedeutsamen praktischen Erfolg.

Bunsen findet, gestützt auf rein chemische Untersuchungen über die Unlöslichkeit der Metallsalze der arsenigen Säure, im Eisenoxydhydrat das berühmte Antidot gegen Arsenvergiftungen. Es ist dies, nebenbei bemerkt, das einzige Mal,

dass Bunsen den Boden der physiologischen Chemie wesentlich betritt. Ich muss mir leider versagen, auf diese Untersuchungen hier näher einzugehen, obschon dieselben in hohem Maasse die originelle Art des Bunsen'schen Arbeitens von Anfang an zeigen. Die Resultate waren glänzend, und noch heute ist das durch Bunsen entdeckte Antidot durch kein besseres Mittel ersetzt. Durch diese Erstlingsarbeit Bunsen's wurde also die Therapie um ein vortreffliches Medikament bereichert.

Am 2. April 1836 traf Bunsen's Ernennung zum Nachfolger Wöhler's an der höheren Gewerbeschule zu Kassel ein. Er blieb dort nur 2 Jahre, um dann zunächst als Extraordinarius an die Universität Marburg überzusiedeln, der er von 1841 an als ordentlicher Professor angehörte.

Neben kleineren Beobachtungen, wie über die Schmelzbarkeit des Iridiums, begann Bunsen in Kassel seine einzige grössere, hochbedeutende Arbeit auf dem Gebiete der reinen Chemie, halb anorganischer, halb organischer Natur, durch welche sein Forscherruhm mit einem Schlage unvergänglich begründet war. Die Arbeiten über das Alkarsin, oder, wie er die späteren Publikationen betitelte: Untersuchungen über die Kakodylreihe erstrecken sich von 1837—1842 über 5 Jahre hin.

Den äusserlichen Anstoss zu diesen Untersuchungen gaben zweifellos die eben beschriebenen Arbeiten über die arsenige Säure. Aber ebenso zweifellos ist, dass Bunsen, als er sie begann, keine Ahnung von den Erfolgen hatte, welche diese Untersuchungen des Alkarsins zeitigen würden. Seit alter Zeit war unter dem Namen der Cadet'schen Flüssigkeit eine Verbindung bekannt, welche bei der Destillation von Arsenik mit essigsaurem Kali entsteht. Von der Zusammensetzung dieses Körpers wusste man nichts. Weder die drohende Gefahr einer Vergiftung beim Arbeiten, noch der ekelerregende, fast unvertilgbare Geruch dieses, ausserdem noch selbstentzündlichen Körpers vermochten Bunsen davor zurückzuschrecken, an die Untersuchung des Alkarsins zu gehen. Seiner genialen Experimentirkunst gelang es, aller Schwierigkeiten Herr zu werden. Aber „Seiner Augen eines setzte er

werbend daran." Eine dieser selbstentzündlichen Verbindungen explodirte am 9. November 1836 im geschlossenen Glasrohre und Bunsen verlor durch einen Splitter die Sehkraft auf einem Auge. In Folge des Zusammenwirkens der giftigen Dämpfe und der Verletzung schwebte er, wie er Roscoe mittheilte, eine Zeit lang zwischen Leben und Tod.

Kurz zusammengefasst, lieferten seine Versuche den Nachweis, dass in dem Alkarsin das Oxyd eines sogenannten arsenhaltigen Radikals enthalten sei, welch letzteres in einer langen Reihe von Umsetzungsprodukten jenes Oxydes unverändert bleibt und sogar isolirt werden kann. Damit war die Natur dieses zusammengesetzten Grundstoffes, welcher das den eigentlich organischen Körpern fremde Arsen enthielt — letzteres, nebenbei bemerkt, eine Entdeckung von besonderer Bedeutung, — als eines „wahren Radikals" klar gelegt.

Schon im Jahre 1815 hatte Gay-Lussac ein solches Radikal, das Cyan, isolirt, welches sich in seinen Verbindungen dem anorganischen Chlor völlig analog erwies. Eine weitere Stütze war der Radikal-Theorie durch Liebig und Wöhler im Jahre 1832 in ihren Untersuchungen „Ueber das Radikal der Benzoësäure" erwachsen. Jetzt erschienen Bunsen's Untersuchungen. Die ältere Radikal-Theorie gelangte durch dieselben auf einen ungeahnten Höhepunkt. Sie entfesselte zwar bald nach ihrem grössten Erstarken durch Bunsen mächtige Gegenströmungen, welche sie eine Zeit lang vollständig überflutheten; aber sie war so entwicklungsfähig, dass sie auch nach den grossen Katastrophen, welche über sie hereinbrachen, in neuem Gewande und nach Abstreifung der als irrthümlich erkannten Fesseln zu frischestem Leben erblühen und zu ungeahnter Fruchtbarkeit für die Entwicklung der organischen Chemie werden konnte.

Höchst charakteristisch für Bunsen's wissenschaftliches Leben ist, dass er nach dem Geschenke, welches er mit den oben beschriebenen, glänzenden Untersuchungen der Wissenschaft in den Schooss warf, niemals sich wieder zurückgesehnt hat. Wie Wöhler hat er ängstlich vermieden, jemals an dem Kampfe der Geister theilzunehmen, welchem seine klassischen Untersuchungen über das Kakodyl so reiche Nahrung gegeben hatten. Er hat niemals an der entscheidenden Ent-

wicklung der organischen Chemie, welche sich durch das dritte, vierte und fünfte Jahrzehnt hindurchzieht, an deren Kämpfen die ersten Geister Deutschlands, Frankreichs und Englands sich betheiligten, selbst Theil gehabt. So haben denn seine späteren Untersuchungen ihn nie wieder wesentlich in das Gebiet der organischen Chemie zurückgeführt. Man darf bei einem Manne wie Bunsen wohl sagen, dass er diese streitenden Elemente einer neuen Weltanschauung in der Chemie absichtlich und künstlich mit aller Gewalt von sich fern hielt, um seinen innerlichsten Neigungen als Forscher, um seiner eigensten wissenschaftlichen Ueberzeugung vollkommen treu bleiben zu können. Jedenfalls darf man dieses Ablehnen nicht verwechseln mit der Unfähigkeit mancher Chemiker der damaligen Zeit: die Entwicklung ihrer Wissenschaft überhaupt weiter verfolgen zu können. Wir erkennen dies alles so recht aus den Untersuchungen, welche Bunsen gleichzeitig mit der Ausführung jener bedeutenden Kakodylarbeiten in Angriff nahm, welche ihn offenbar im Inneren mehr fesselten und doch nicht das mindeste mit den vorher erwähnten zu thun hatten. In der Zeit von 1837—1842, in welcher er fünf Arbeiten über das Kakodyl veröffentlichte, untersuchte er z. B. den Hochofenprocess. Er stellte durch genaue Untersuchung der flüchtigen Gase fest, dass wenigstens 42 % der vom Brennstoff erzeugten Hitze im Hochofen verloren gingen, und zeigte, wie diese ungeheure Wärmequelle leicht wieder nutzbar gemacht werden könne, Erfahrungen, welche für die Hüttenindustrie von unschätzbarem Werthe wurden. Ferner beschäftigten ihn in diesen selben Jahren praktische Versuche über die Erzeugung des galvanischen Stromes. Er ersetzte das kostspielige Platin in den Grove'schen Elementen durch eine besonders von ihm künstlich hergestellte Kohle. Diese Bunsen'sche Batterie, welche eine ungeheure Verbreitung in der Praxis fand, wurde bis zur Erfindung der Dynamomaschinen überall da verwendet, wo man starke Ströme brauchte, besonders zur Erzeugung des elektrischen Lichtes und in der Galvanoplastik.

Die denkwürdigste und anziehendste Erscheinung in dem Leben und Wirken Bunsen's in Marburg bildete die wenige Jahre darauf, 1846 unternommene wissenschaftliche Reise nach

Island. Unter dem 14. December 1845 richtet Bunsen an den Prorector von Marburg ein Gesuch ihm Urlaub zu erwirken, an einer von dem Professor der Geologie, Baron Sartorius von Waltershausen, veranstalteten wissenschaftlichen Expedition nach Island Theil zu nehmen, um die Ausführung und Bearbeitung derjenigen Untersuchungen zu übernehmen, welche die chemische Thätigkeit der dortigen Vulkane und besonders deren gasförmige Emanationen betrafen. Der sechsmonatliche Urlaub wird ihm bewilligt. Berzelius interessirte sich sehr für die Reise und prognosticirt „die Ueberführung eines wahren physikalischen Schatzes in die Heimath, der allen Forschern zu Gute käme". Ausser Sartorius von Waltershausen war der bekannte Professor der Mineralogie, Bergman, wissenschaftlicher Theilnehmer der Reise. Im April 1846 verabschiedeten sich die Forscher von der königlichen Familie in Kopenhagen, die grosses Interesse an ihren Untersuchungen bekundet. Die Reisevorbereitungen, zu welchen eine vollständige nordische Ausrüstung und Proviant für viele Wochen gehörte, war durch Leutnant Matthiessen, der den Gelehrten als „Helfer" beigegeben war, mit Eifer betrieben worden. Bunsen blieb mit letzterem auch später in freundschaftlichem Verkehr. Am 4. Mai früh 4 Uhr verliess die Kriegsbrigg St. Croix mit 96 Mann Besatzung und gefolgt von einer zweiten nach Island bestimmten Brigg mit den Gelehrten den Hafen. Gleich am nächsten Abend setzte heftiger Sturm ein, dessen Andauern das Gute hatte, dass die Fahrt in 11 Tagen zurückgelegt werden konnte, zu der man sonst 3—4 Wochen brauchte. Bunsen hat oft des Eindrucks des ersten Anblicks der Insel seinen Freunden gegenüber gedacht, den er erhielt, als das Schiff am 15. Mai Abends auf der Rhede von Reykjavik vor Anker ging: „Eine kalte, schauerliche Natur, diese nordische; grossartig in ihren barocken und gigantischen Formen, aber unbeschreiblich öde und monoton im Detail der Scenerie. Es vermischt sich hier die imposanteste Alpennatur auf wunderbare Weise mit den übernatürlichen Formen der Auvergner Feuerberge." Die Reisenden litten entsetzlich durch Unwetter. Zunächst war kein Tag ohne heftige Regengüsse. Die unerhörten Entbehrungen und Anstrengungen wurden vergrössert durch eine auf der Insel herrschende Maser- und Krätze-

Epidemie. Ende Juli wurde der Fuss des Hekla erreicht. In seinem Gebiete weilten die Reisenden 10 Tage. Bei den Geysir'n wurde 8 Tage kampirt. Die erste Zeit ihres Aufenthaltes auf Island war der Vervollständigung ihrer Ausrüstung und den vielen vorbereitenden Beobachtungen gewidmet worden. Ende August segelten Bunsen und Bergman von der Rhede von Reykjavik wieder ab. Sartorius blieb noch zurück. Der zu geognostischen Zwecken beabsichtigte Besuch der Far-Oer wurde durch stürmisches Wetter vereitelt. Mitte September war man wieder in Kopenhagen.

Die wissenschaftlichen Resultate dieser Reise, namentlich aber das Programm, welches an die Untersuchung der mitgebrachten Schätze geknüpft werden sollte, hat Bunsen in einem gedruckten Schreiben an Berzelius vom 3. November 1846 niedergelegt: „Ich bin in diesen Tagen von Island mit einem wissenschaftlichen Material zurückgekehrt, dessen Bearbeitung wohl ausschliesslich längere Zeit meine Thätigkeit in Anspruch nehmen wird." Auch rühmt er die Befestigung seiner Gesundheit durch die Strapazen der Reise.

Die Publikationen der letzten Marburger Jahre und des einen Jahres, welches Bunsen in Breslau zubrachte, betreffen denn auch mit einer einzigen wesentlichen Ausnahme, nämlich der der Untersuchungen „Ueber den Process der englischen Roheisenbereitung", die er mit Playfair 1847 unternahm, fast ausschliesslich wissenschaftliche Entdeckungen, welche er auf Island gemacht hatte. „Ich befinde mich im Besitze von mehr als hundert in Glasröhren eingeschlossenen Gasproben, die ich sowohl im neuen Lavastrom, im grossen Krater des Hekla, als auch in den verschiedenen Quellen und Fumarolensystemen des Nord- und Südlandes aufgefangen habe", schreibt er an Berzelius. Die wissenschaftliche Methode zur Untersuchung dieser Gase ist auch sofort fertig, und so hofft Bunsen, die wichtigen Fragen, welche sich an die vulkanischen Gase knüpfen lassen, der Entscheidung näher zu bringen. Aus diesen isländischen Resultaten erhellt vor allen Dingen Bunsen's ausserordentliches geognostisches Talent. Leider muss ich mir der Kürze der Zeit halber hier versagen, ausführlicher darauf einzugehen. Er entwickelte aus zahllosen analytischen Untersuchungen von Eruptivgesteinen Islands eine höchst geistvolle

Theorie der plutonischen Erscheinungen überhaupt. Er beschreibt als sogenannte pseudo-vulkanische Phänomene Islands die Veränderungen, welche der Einfluss von Hitze und Feuchtigkeit auf die Gesteine bewirkt. Er prüft die Zusammensetzung der Gase aus den Fumarolen des Hekla und erklärt die Natur der Veränderungen, welche diese Gase auf die Materie ausüben, mit der sie in Berührung kommen. Die populärste Untersuchung Bunsen's in Island ist die Erklärung der sogenannten Geysir-Phänomene, jenes periodisch wiederkehrenden Auftretens von heissen Wassermassen aus dem Erdboden der vulkanischen Gegenden der Insel. Bunsen pflegte die Richtigkeit seiner Beobachtungen mit einem ebenso sinnreichen wie einfachen Apparate in seinen Vorlesungen zu demonstriren.

Nach fast 13jähriger Thätigkeit in Marburg nahm Bunsen 1851 den Lehrstuhl der Chemie an der Universität Breslau ein. Aber schon im nächsten Jahre (1852) leistete er einem Rufe als Nachfolger des zurücktretenden Leopold Gmelin nach Heidelberg Folge. Das Laboratorium, welches er hier vorfand, war in dem ehemaligen Dominikanerkloster, der früheren Anatomie, untergebracht; es entsprach mit seinen 20 Arbeitsplätzen nicht den nöthigsten Anforderungen. Für Ventilation und Abzug giftiger Gase war gar nicht gesorgt, so dass Bunsen viel über Beschwerden klagen musste. Schon bei seiner Berufung war ihm ein Neubau zugesagt worden. Derselbe wurde im Sommer 1854 unter Leitung von Professor Lang an der Akademie- und Plöckstrasse auf der sogenannten Riesenbleiche begonnen und 1855 bezogen. Der Bau kostete 76600 Gulden und enthielt neben den nöthigen übrigen Einrichtungen und der Dienstwohnung des Directors zwei Säle mit zusammen 50 Arbeitsplätzen für Praktikanten. Dieses Bunsen'sche Institut galt damals als das besteingerichtete und grösste deutsche Hochschullaboratorium. Von aller Herren Länder strömten nun Schüler und schon ausgebildete Chemiker in Heidelberg zusammen, um im Bunsen'schen Institute lernen und selbstständig arbeiten zu dürfen. Die meisten blieben, wie dies natürlich, nur wenige Semester, oft auch nur, um das Renommé zu erwerben, bei Bunsen gewesen zu sein. Viele blieben aber auch, namentlich in den fünfziger und sechziger Jahren, lange

Zeit dem Heidelberger Laboratorium und seinem Meister treu. Manche liessen sich als Docenten an der Heidelberger Universität nieder; aber damit waren sie wenigstens in späteren Jahren aus dem Laboratorium geschieden. Im Bunsen'schen Institut gab es nur einen Lehrer und einen Herrscher, der war der Meister selbst. Seit dem Ende der sechziger Jahre besuchten die Chemiker Heidelberg meist nur, um bei Bunsen anorganische Chemie, speciell die Praxis der analytischen Chemie zu lernen. Die Machtentfaltung der organischen Chemie machte sich in der Theorie wie in der Praxis allzu stark geltend. Bunsen aber blieb bis zum Ende seiner Thätigkeit der letzteren absolut ablehnend in seinem Institute gegenüberstehen. Wie viele ausgezeichnete Namen von Chemikern, deren Stern später an anderen Hochschulen aufleuchtete, finden wir in dem alten Bibliothekbuch des Instituts, in welches Jeder sich einzeichnen musste: Carius, Roscoe, Beilstein, Lothar Meyer, Erlenmeyer, Georg Quincke, Barth, Landolt, Lieben, v. Pebal, vom Rath, Volhard, v. Baeyer, Wanklyn, Meidinger und andere mehr; diese finden wir unter 37 Namen überhaupt allein in den ersten acht Jahren bis 1860 mit Bunsen lernend und schaffend; sie alle später in ersten Stellen als Universitätslehrer! Dann unter vielen anderen von 1860 bis 1880: Graebe, Ladenburg, Bütschly, Wichelhaus, Laspeyres, Richard Meyer, Victor Meyer, H. Rosenbusch, Horstmann, Emmerling, A. Salkowski, Bunte, Guido Goldschmidt, Thorpe, Michael, Gabriel, Zorn, Bernthsen, Königs, Treadwell, Herzig, Fabinyi. Wer denkt bei diesen Namen nicht an köstliche Erfolge der letzten Jahrzehnte, welche diese Männer errungen, nachdem sie bei Bunsen gelernt?

Ein glänzender Name fehlt in dem alten Buche: der August Kelulé's, der sich zu Anfang des Wintersemesters 1856 in Heidelberg habilitirte und — beim Buchhändler Goos, gegenüber dem Darmstädter Hof — ein kleines eigenes Laboratorium einrichtete. Zu ihm siedelte aus dem Bunsen'schen Institut, in dem er zwei Semester gelernt hatte, Adolf Baeyer, als erster Praktikant über, um, anknüpfend an Bunsens's berühmte Kakodylarbeiten, weiter zu schaffen. Schon 1859 wurde Kekulé von Stas als Ordinarius nach Gent berufen, wo er die Benzoltheorie zum Leben erweckte und damit den Triumph-

zug der aromatischen Chemie für die nächsten zwanzig Jahre vorbereitete. Von irgend welchen Beziehungen Bunsen's zu Kekulé ist aus der Heidelberger Zeit den Fachgenossen nichts bekannt. Bunsen liess Kekulé ziehen.

Man muss diese absolute Ablehnung Bunsen's: der eigentlichen Entwicklung der Chemie seit dem Anfange seiner Heidelberger Epoche zu folgen, voll ins Auge fassen, um überhaupt begreifen zu können, wie viel ganz Unerhörtes und Besonderes er als Forscher und Lehrer in dieser Zeit in den von ihm, gemäss seiner eigensten originellen Art bevorzugten Richtungen der physikalischen und der analytischen Chemie geleistet hat. Man darf wohl sagen: Er bedurfte der stillen inneren Sammlung, um das, was sein Dämon ihm in unerhörter Fülle tagtäglich zuraunte, wirklich gestalten und verarbeiten zu können! Bis in die siebziger Jahre liess er noch oft Schüler an der Ausarbeitung seiner Ideen Theil nehmen; dann zog er sich mehr und mehr in sich selbst zurück; aber als Gegengewicht trat nun immer mehr das pädagogische Moment bei ihm hervor, und bis in die allerletzten Jahre seiner Thätigkeit waltete er unermüdlich als Lehrer des von Anderen oft dornenvoll empfundenen Amtes: die Schüler in die Anfänge der Wissenschaft, namentlich thoretisch und praktisch in die analytische Chemie einzuweihen. Wer da einmal einige Zeit seines Geistes Hauch verspürt hatte, vergass dies niemals wieder, hatte dauernden Gewinn davon.

Doch lassen Sie uns, hochansehnliche Versammlung, zunächst einen flüchtigen Blick auf Bunsen'sche Entdeckungen aus der Heidelberger Zeit werfen. Sie erschöpfend zu behandeln, dazu würden Wochen angestrengter Arbeit gehören.

Noch von Marburg und Breslau brachte Bunsen Ideen zu Untersuchungen mit, die erst in unserem letzten Jahrzehnt zu ungeahnter praktischer Wichtigkeit gelangt sind: die Abscheidung der Metalle durch den elektrischen Strom. Diese Arbeiten knüpfen sich an die von ihm schon 1842 construirten Kohlenzinkelemente an, die er später noch, um die unangenehmen Nebenwirkungen der Salpetersäure aufzuheben, dahin abänderte, dass er die geruchlose Chromsäure substituirte. Mit diesen Kräften stellte er reines Chrom und Mangan aus den Lösungen der Chloride dar, dann die Leichtmetalle im Grossen

durch elektrische Zerlegung ihrer geschmolzenen Chloride: Magnesium 1852, Aluminium 1854, Natrium, Barium, Calcium, Lithium bis ins Jahr 1855. Bunsen hat so auf die Elektricität als wichtiges Hülfsmittel zur Darstellung von Metallen hingewiesen. Wie weit sind heute Chemie und Technik in dieser Richtung fortgeschritten! Aber Magnesium und Aluminium werden heute im Grossen kaum anders gewonnen, nur mit Anwendung viel riesigerer elektrischer Kräfte, als zu Bunsen's Zeit! Der Blick für die Praxis, die sich ins Grosse übertragen lässt, war eben eine der Göttergaben, die Bunsen zu eigen waren!

Das Magnesium wurde zu Draht gepresst. Wer mag die Freude des Entdeckers schildern, als er zum ersten Male das von ihm gewonnene Element — „wie Sonnenglanz" sagt er — aufleuchten sah. Die chemischen Strahlen dieses Elementes wurden alsbald der Photochemie dienstbar gemacht. Doch alles dies praktisch Anwendbare wieder nur nebenbei! Bunsen suchte als echter Forscher nach der Erklärung des Phänomens der elektrischen Zerlegung, und die von ihm dargestellten Metalle dienten dazu, um die Natur ihrer specifischen Wärme erkennen zu lassen, zu welch' letzterem Zwecke er wieder einen höchst sinnreichen Apparat, das Eiscalorimeter, eigens construirte; nunmehr konnte er die wahren, bisher noch unbekannten Atomgewichte dieser Metalle feststellen.

Zu derselben Zeit machte mit derselben Bunsenbatterie in dem Marburger Laboratorium, das Bunsen 1851 verlassen hatte, sein Nachfolger Kolbe die ausgezeichneten Untersuchungen über die Elektrolyse der Essigsäure, auf Grund derer sich langsam die neue Welt der organischen Chemie auszugestalten begann.

Vielleicht ist es die merkwürdige Lichtentwicklung bei der Verbrennung des Magnesiums gewesen, welche Bunsen zu jener grossen Reihe von photochemischen Untersuchungen geführt hat, die er mit H. E. Roscoe in den Jahren 1852 bis 1862 ausführte. Wir können heute leider nicht auf diese hochinteressanten und mühevollen Arbeiten näher eingehen.

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes bedienten sich Bunsen und Roscoe eines Gemisches gleicher Raumtheile Wasserstoff und Chlor. Das-

selbe wird bei Belichtung in einer ganz bestimmten Weise verändert unter Bildung von Salzsäure. Es ist unmöglich, in Kurzem die zahllosen Vorarbeiten, die scharfsinnig erdachten Apparate und die mit unerlässlicher Ausdauer durchgeführten Beobachtungen nur zu erwähnen, mit deren Hülfe es den Forschern endlich gelang, sowohl die chemischen Wirkungen des in der Atmosphäre zerstreuten Lichtes, wie auch diejenigen des directen Sonnenlichtes zu ermitteln. Allgemeiner dürfte interessiren, dass die Forscher fanden, dass das Licht, welches die Sonne in der Zeit einer Minute in den Weltraum aussendet, eine chemische Kraft repräsentirt, durch welche etwas mehr als 25 Billionen Cubikmeilen Chlorknallgas sich in Salzsäure umwandeln können. Von dieser ungeheuren Kraft empfängt die Erde nur einen ganz bestimmten, berechenbaren Antheil, einen Antheil, der verschwindend klein ist gegenüber der gespendeten Gesammtenergie. Da die entfernteren Planeten ausserordentlich viel weniger von dieser Lichtwirkung erhalten, sprechen Bunsen und Roscoe die Ansicht aus, dass ein organisches Leben, wie solches auf der Erde existirt, auf jenen nicht möglich sei.

Diese photochemischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe sind in jeder Beziehung classisch zu nennen. Sie haben in gleicher Weise bei den Chemikern wie bei den Physikern die höchste Anerkennung geerntet.

Aber auch in den folgenden Jahren blieb Bunsen dem Lichte, das ihm die eben beschriebenen schönen Erfolge entgegengebracht hatte, doch nun in ganz anderer Art, getreu. 1860 erschien seine erste Abhandlung mit Gustav Kirchhoff: „Chemische Analyse durch Spectralbeobachtung". Wohl niemals haben wissenschaftliche Untersuchungen Forschern eine derartige Popularität bei Laien wie Gelehrten verschafft, wie dies bei den spectralanalytischen Untersuchungen Bunsen's und Kirchhoff's der Fall war. Bunsen war es, der zunächst mit seiner eminenten analytischen Experimentirkunst wirklich reine Verbindungen des Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium und Calcium darstellte, welche weder Talbot noch Swan besessen hatten. Von höchster Wichtigkeit war, dass Bunsen seine „nicht leuchtende Gaslampe", den „Bunsen-Brenner", einige Jahre vorher (1855) construirt hatte, eines

jener kleinen originellen, praktischen, kostbaren Bunsen-Cabinetstückchen, welche in wenigen Jahren das Aussehen der chemischen Arbeitsstätten vollkommen umgewandelt und die für chemische Arbeiten nöthige Zeit auf Bruchtheile der früher erforderlichen verkürzt haben. In dieser Flamme wurden die reinen Verbindungen mit Hülfe des sogenannten Spectroskops beobachtet, dessen erstes Exemplar aus einem Prisma, einem Cigarrenkistchen und zwei Bruchstücken von sonst nicht mehr brauchbaren Fernröhren bestand.

Die Spectralanalyse ist Gesammtgut der gebildeten Welt geworden! Jeder Gebildete weiss heutzutage, dass das Spectrum der Elemente eine unveränderliche, der besonderen Materie anhaftende Eigenschaft ist, so dass man diese Spectren zum untrüglichen Nachweis der Elemente selbst benutzen kann. Später erfand Bunsen eine einfache Methode, um mit Hülfe des elektrischen Funkens auch diejenigen Elemente der Spectralanalyse zu unterwerfen, welche in der nicht leuchtenden Gasflamme nicht in den nöthigen glühenden Gaszustand verwandelt werden können. Die enorme Empfindlichkeit der spectral-analytischen Reactionen führte die Entdecker Schlag auf Schlag zur Lösung der wunderbarsten Probleme. Kirchhoff fand das Gesetz, dass ein Körper die Strahlen, welche er aussendet, mit gleicher Stärke absorbirt, ein Gesetz, welches der Astrophysik bekanntlich die höchsten Dienste geleistet hat. Bunsen fand mit der Empfindlichkeit seiner Methode das Lithium überall auf, in dem Granit des Odenwaldes, in der Asche der Hölzer und Früchte, welche auf diesem Granitboden in Heidelbergs Umgebung wachsen, ja in der Milch der Kühe, welchen diese Früchte als Futter gedient hatten. Mit prophetischem Blick sagten Bunsen und Kirchhoff voraus, dass die Spectralanalyse daher zur Entdeckung neuer Elemente berufen sei, die man bisher entweder wegen ihres geringen Vorkommens übersehen hatte, oder die man anderen Elementen gegenüber mit den gewöhnlichen analytischen Hülfsmitteln zu wenig hatte charakterisiren können. Und wie glänzend erfüllte sich diese Prophezeihung! Schon nach einem Jahre waren zwei neue Elemente, das Rubidium und das Caesium, aus der Dürkheimer Sole isolirt. 44000 Kilogrm. Solwasser mussten zu diesen Versuchen verarbeitet werden. Die winzige

Menge von 17 Grm. daraus gewonnenen Chlorrubidiums und Chlorcaesiums genügte aber einem so eminenten Experimentator wie Bunsen, um alle wichtigen Eigenschaften dieser bisher unbekannten Elemente festzustellen.

Die Spectralanalyse zeigte Crookes das Thallium, Reich und Richter das Indium, Lecoq de Boisbaudran das Gallium, Nilson das Scandium. In Ihrer aller Erinnerung, hochansehnliche Versammlung, ist, wie in den letzten Jahren englische Gelehrte in der altbekannten Luft eine ganze Reihe von neuen merkwürdigen, gasförmigen Elementen aufgefunden haben, unter denen das Argon und das Helium, letzteres jenes Element, dessen Anwesenheit in der Sonnenchromosphäre schon Lokyer vor 30 Jahren vermuthete, die wichtigsten sind. Nur die spectralanalytische Beobachtung hat die sichere Erkennung dieser merkwürdigen Elemente ermöglicht.

Und wer möchte, wenn er von der Spectralanalyse spricht, sich versagen, der wunderbaren Entdeckungen zu gedenken, welche Kirchhoff im Anschluss an die gemeinsamen Experimente mit Bunsen gemacht hat, welche das Wesen der Sonne, der unsere Erde alles Leben verdankt, mit einem Schlage enthüllten! Er begegnete auf ihr den irdischen Elementen ebenso, wie auf den im Weltraum zerstreuten Himmelskörpern, auf jenen Welten, die so weit von unserem Erdballe entfernt sind dass ihr Licht in der Zeit von hundert Forscherleben noch nicht zu uns gelangt.

Bunsen hat sich an den astrochemischen Arbeiten nicht betheiligt. Aber die weiten Gesichtspunkte, welche die Spectralanalyse eröffnete, hat er gemeinsam mit Kirchhoff erkannt, und gleich in der ersten Abhandlung haben beide den Weg gewiesen, welcher zu jenen wunderbaren Resultaten geführt hat.

Man sollte meinen, dass derartige gewaltige Erfolge nur möglich gewesen wären, wenn Bunsen seine ganze Arbeitskraft ihnen allein gewidmet hätte. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Bunsen schuf in dieser Zeit neben den erwähnten grossartigen Untersuchungen über Elektricität und Licht eine Fülle von Arbeiten, welche hauptsächlich der analytischen Chemie zu Gute kamen. Wie vielseitig er schaffen konnte, erhellt zum Beispiel daraus, dass er mitten in die ersten Arbeiten über die Spectralanalyse 1861 eine kleine, höchst originelle

Betrachtung über die „Bildung des Granites“ hineinwarf, eine Arbeit, welche die Zweifel an dem plutonischen Ursprung dieses Gesteins auf Grund sorgfältiger Beobachtungen über den Erstarrungspunkt von chemischen Verbindungen in Gemischen mit einem Male beseitigte. Leider ist es unmöglich, heute auf diese Untersuchungen näher einzugehen, welche sich in der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft als Schreiben an Herrn A. Streng in Clausthal auf nur drei Seiten abgedruckt finden.

Schon 1853 hatte Bunsen eine volumetrische Methode für Flüssigkeiten von allgemeiner Anwendbarkeit publicirt. Heutzutage ist diese Methode, welche die höheren Oxydationsstufen der Elemente mit Sicherheit erkennen lässt, so selbstverständlich Gemeingut der Chemiker geworden, dass Niemand mehr an ihren Urheber denkt. Ebenso originell und allgemein bekannt, aber ebenfalls kaum noch nach ihrem Urheber genannt, stammt eine ganze Reihe vorzüglicher analytischer Methoden und Kunstgriffe aus dieser Zeit von Bunsen her. Dieselben beziehen sich z. B. auf die Analyse der Silicate, der Aschen, auf die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern, auf die Ermittelung des Stickstoffs und des Schwefels u. s. w.

Im Anschluss an die Spectralanalyse wird dann in den sechziger Jahren den selteneren Erden, hauptsächlich den Elementen der Cer- und Platingruppe besonderes Interesse geschenkt. Eine Trennung des Antimons und Arsens hat Bunsen noch Ende der siebziger Jahre beschäftigt. Die Entdeckung des Caesiums und Rubidiums in der Dürkheimer Quelle führte ihn ferner zu genaueren Untersuchungen vieler Mineralwässer, so des von Kissingen, von Theodorshall, von Baden-Baden. Er arbeitete zu diesen Zwecken besondere, höchst vollkommene Methoden, die für die Analyse der Mineralwässer überhaupt allgemeine Gültigkeit haben, aus. Ganz besonders aber interessirten Bunsen immer wieder die analytischen Methoden zur Erkennung der Stoffe bei hoher Temperatur und die von ihm schon früh entdeckten Methoden zur Analyse von Gemischen der gasförmigen Körper. Was die ersteren betrifft, so ersetzte er die plumpen Löthrohr-Versuche durch höchst sinnreiche Manipulationen, bei welchen nur die Hitze des von ihm er-

fundenen Brenners zur Anwendung kam. Die ersten Mittheilungen darüber datiren aus dem Jahre 1866. Das kleine Werkchen, welches er erst 1880 unter dem Titel „Flammenreactionen“ im Sonderdruck erscheinen liess, ist geradezu classisch zu nennen.

Für die Volumetrie der Gase hatte er schon durch die vorhin erwähnten Arbeiten über den Hochofenprocess sehr früh Interesse gewonnen. Sein unter dem Namen „Gasometrische Methoden“ berühmtes, classisches Werk gab er 1857 heraus, fast gleichzeitig mit einer chemischen Theorie des Schiesspulvers. Das Werk erschien in zweiter Auflage 1877 in England, Deutschland und Frankreich. Welch eine Fülle von chemischen, physikalischen und mechanischen Kenntnissen findet man in diesem Werke vereinigt, das der Gasanalyse einen ebenbürtigen Platz neben der Gewichts- und Massanalyse verschafft hat! Es ist dies das Umfangreichste von den wenigen Werken, die von ihm als Sonderdrucke erschienen sind. Seine übrigen Untersuchungen finden sich hauptsächlich in den Poggendorf'schen und Liebig'schen Annalen und im Erdmann'schen Journal für practische Chemie über mehr als ein halbes Jahrhundert zerstreut. Sämmtliche aus Bunsen's Feder stammende Arbeiten zeichnen sich durch klaren, knappen, aber dabei fliessenden, fast anmuthig zu nennenden Stil aus, ganz gleich, ob er eine grosse Entdeckung wie die spectralanalytischen Beobachtungen discutirt, oder ob er eine einfache Thatsache wie die Abscheidung des Thalliums aus der Mutterlauge von Goslar beschreibt. Wie Kolbe wirkte Bunsen auch in dieser Eigenschaft geradezu vorbildlich.

Noch in den achtziger Jahren arbeitete Bunsen immer wieder über die Natur der Gase. Seine letzten drei Untersuchungen darüber, 1883—1885 erschienen, beziehen sich auf die Verdichtung der Kohlensäure an blanken Glasflächen und auf die capillare Gasabsorption überhaupt. Mit grossem Geschick und kritischer Schärfe weiss der 73jährige den Einwürfen zu begegnen, welche ihm von dem Physiker Kayser entgegengehalten wurden. Noch 1887 beschrieb Bunsen ein Dampfcalorimeter, mit welchem er die specifische Wärme des Platins, des Glases und des Wassers bestimmte. Diese Untersuchungen

bildeten die letzte, ob ihrer Originalität bewundernswerthe Arbeit des 76jährigen!

Zwischen all' diesen Arbeiten aber liegen hunderte von kleinen Beobachtungen und Kniffen eingestreut, welche nur der erfuhr, welcher im Laboratorium wirklich Bunsen's Schüler war. Das aber konnte Jeder werden, der sich nachdrücklich um die Hülfe des Meisters bemühte. Vor 20 Jahren, als ich selbst das Glück hatte, dessen Lehren in mich aufnehmen zu können, war er wenig mehr mit eigenen wissenschaftlichen Arbeiten im Laboratorium beschäftigt, auch liess er von Schülern kaum noch wissenschaftliche Themata bearbeiten. Ich bin wenigstens der Letzte gewesen, dem er selbst eine rein wissenschaftliche, nicht zu besondern analytischen Zwecken bestimmte Aufgabe gestellt hat, nämlich zu ermitteln, ob die sogenannte Pentathionsäure existire. Von diesem Moment aber an, wo ich selbstständig arbeitete, hatte Bunsen alles persönlich helfende Interesse für mich verloren. Auch, als ich später die Resultate dieser Untersuchungen publicirte, die von dabei interessirten Chemikern durchaus anerkannt wurden, hat er nie ein Wort über den von ihm angeregten Gegenstand verloren. Ich würde dies Alles nicht erwähnen, wenn es nicht ein ganz typischer Zug bei Bunsen gewesen wäre, und zwar schon in weit früheren Jahren: nur so lange mit den Schülern zu arbeiten, als dieselben noch nicht selbstständiger geworden waren. Die von Liebig in Giessen bis zu seiner Uebersiedelung nach München 1852 mit so ungeheurem Erfolge ins Leben gerufene und ausgestaltete, jetzt allgemein adoptirte Methode: die fortgeschritteneren Chemiker dadurch weiter auszubilden, dass man ihnen eigene Themata stellt, an deren Lösung sie, unter der ständigen Hülfe des Lehrers, wissenschaftlich denken und arbeiten lernen, war Bunsen, je älter er wurde, um so weniger sympathisch. Diese Methode zu lehren muss man aber nicht mit der Art Bunsen's aus der Zeit seiner Vollkraft verwechseln: einzelne hervorragende, ältere Schüler Antheil an seinen für ihn noch selbst in der Entwicklung begriffenen Arbeiten nehmen zu lassen, wie dies z. B. bei den eben erwähnten photochemischen Studien mit Roscoe zu Tage tritt.

Bunsen bildete im Laboratorium die Schüler vorwiegend nur in den verschiedenen Zweigen der analytischen Chemie

aus. Unverdrossen zeigte er bis in die allerletzten Jahre den Anfängern eigenhändig alle jene kleinen Methoden und Handgriffe, die er meist ganz originell geschaffen hatte. Niemand wird solches vergessen, der je das Glück hatte sich seiner nie ermüdenden Hülfe bei derartigen Arbeiten zu erfreuen. Man erlernte eine Fülle von Dingen, meist höchst einfacher, aber überaus sinnreicher Art, die in keinen Lehrbüchern standen und auch heute nicht stehen. Aber der Meister verlangte pedantisch, ja auf's Wort die Nachfolge der Schüler. Das Ausserordentliche bei den Bunsen'schen Methoden — ich will hier nur an die „Flammenreactionen" erinnern — ist ja das, dass dieselben nur dann anwendbar, aber dann auch ausserordentlich lohnend sind, wenn man nicht um Haaresbreite von dem vorgezeichneten Wege abweicht.

Solches Arbeiten setzte exacteste Beobachtung und peinlichste Sorgfalt voraus. Gerade die ausserordentliche, gleichsam spielend erreichte Schärfung der Beobachtungsgabe halte ich für das wichtigste pädagogische Moment in Bunsen's Lehrmethode. Wer Augen hatte zu sehen, der durfte sehen!

Ein höchst wichtiger, vorbereitender Factor für das Lernen im Laboratorium war aber, ganz abgesehen von dessen allgemein pädagogischen Werth, Bunsen's Vorlesung. In genau 100 oder 101 Stunden trug er ganz regelmässig in jedem Semester: „Experimentalchemie" — natürlich mit Ausschluss der organischen Chemie — vor. Die Fülle von Anregungen aller Art und von pädagogischem Werth, welche in diesen Vorlesungen steckte, lernt nur der voll erkennen, welcher selbst schon lange gelehrt hat. Bunsen experimentirte ungeheuer viel. Ausserdem legte er grossen Werth auf zahlreiche tabellarische Zusammenstellungen, welche die Tafeln bedeckten. Seine Apparate zeichneten sich durch höchste Einfachheit und Zweckmässigkeit aus; fast nie misslang ein Experiment. Bunsen brachte in diesen 100 Stunden, in den allgemeinen Gang der Vorlesung eingestreut, fast seine sämmtlichen, eigenen Entdeckungen mehr oder weniger zusammengedrängt und dem Begriffsvermögen des Anfängers oft wunderbar angepasst. Da er niemals dabei den eigenen Namen als Urheber erwähnte, so hatten die jungen Zuhörer kaum eine Ahnung von der Fülle des von dem Meister aus eigenster Grundtiefe ihnen Gebotenen.

Sätzchen wie: „Ich habe entdeckt“, oder „Ich fand“ waren im Vortrage Bunsen's unmöglich, weil seinen innersten Gefühlen widerstrebend. Eine ausserordentliche vornehme Bescheidenheit charakterisirte ja überhaupt das Wesen des grossen Gelehrten. Aber man denke ja nicht, dass er sich nicht seines eigenen Werthes bewusst war. Er wusste zur rechten Zeit und in der rechten Gesellschaft vollkommen davon Gebrauch zu machen; ja er besass eine reiche Dosis eines sehr gesunden Egoismus.

Wunderbar nach meinem Gefühl war Bunsen's Art zu sprechen. Seine hellsonore Stimme sprach ausserordentlich leicht an. Er bildete die Laute fast ohne Dialect, namentlich die Vocale. Er redete mit Vorliebe in kurzen Sätzen, wie solches bei der Erläuterung von Experimenten besonders werthvoll ist und im Druck weniger die deutschen, als die englischen und amerikanischen Lehrbücher der Naturwissenschaften auszeichnet. Alles rhetorische Pathos war ihm fremd. Aber er sprach mit einer wahren lebendigen Anmuth, namentlich, wenn ihn der Gegenstand besonders interessirte. Das „Sonnige“, möchte ich sagen, das in seinem ganzen Wesen lag, das im Verkehr mit Leuten, die ihm sympathisch waren, so angenehm von ihm ausstrahlte, umfing auch in seinen Vorlesungen oft die Hörer mit ganz eigenem bestrickenden Zauber.

Als 78jähriger legte Bunsen seine Lehrthätigkeit nieder. Professor Brühl in Heidelberg vertrat ihn zunächst in seiner Vorlesung. Dann übernahm Victor Meyer definitiv den verantwortlichen Posten Bunsen's Nachfolger zu sein. Bunsen selbst hat sich um die Umwälzungen, welche die unaufhaltsam fortgeschrittene Entwicklung der Chemie in seinem Institut dringend nöthig gemacht hatte, nie mehr bekümmert. Im Verkehr mit seinen alten Freunden und Collegen brachte er das letzte Jahrzehnt seines Lebens in beschaulicher Musse zu. Für chemische Dinge zeigte er kein Interesse mehr, aber er kehrte zu seiner ersten Liebe, zur Geologie zurück und wurde bis zuletzt nicht müde, sich von seinem erfahrenen Freunde über deren Neuigkeiten unterrichten zu lassen.

Noch manches Jahr mochte man der breitschultrigen Hünengestalt des Heidelberger Ehrenbürgers tagtäglich auf Wanderungen begegnen. Er konnte zwar keine Vesuvbesteigung mehr ausführen, wie noch als 70jähriger, aber zu seinem ge-

liebten Schlosse pilgerte er fast alltäglich von seinem neuen Heim in der nach ihm benannten Strasse aus. Dann sah man die wohlbekannte Gestalt nicht mehr unter den Spaziergängern. Aber zu Wagen hat er noch bis in die allerletzten Tage sich hinausfahren lassen in die Berge und Wälder, um sich frischen Geistes zu erfreuen an Gottes schöner Natur, die ihm so herrlich von den Ufern des Neckars entgegenleuchtete. Mit Vorliebe liess er zuletzt noch den Wagen die über die höchsten Höhen führenden Wege wählen, als suche er das ungetrübtere, reinere Licht des Himmels, in dessen Glanz er so lange Jahre die Geheimnisse der Schöpfung am inneren Auge hatte vorüberziehen sehn!

Ausserordentliche äusserliche Ehren sind selbstverständlich Bunsen zu Theil geworden: Er war vielfacher Doctor honoris causa. Er wurde von gegen 100 gelehrten Gesellschaften der ganzen Welt zum Mitgliede ernannt und besass sämmtliche Medaillen derselben. Sein Fürst, dem er bis an sein Ende in Treue und Verehrung ergeben war, zeichnete ihn mit höchsten Orden und Titeln aus. Nach der die Laienkreise anregenden Entdeckung der Spectralanalyse beeiferten sich auch die übrigen Höfe Europas, die Verdienste des seltenen Mannes durch hohe Auszeichnungen einmüthig anzuerkennen: So trug Bunsen z. B. den Orden pour le mérite seit 1864.

Dem so bescheidenen, aller Eitelkeit abholden Manne brachten diese Ehrenbezeugungen oft manche Verlegenheit. Konnte er sich einer solchen entziehen, so flüchtete er, so weit er konnte. Musste er aber all' die Sterne, Bänder und Ketten anlegen, dann konnte man, selbst im heissen Sommer, mit hochaufgeschlagenem Paletot den Grossmeister wenn möglich durch die unbelebtesten Strassen seinem Ziele zuwandern sehen.

Eines innerlichen Zuges des grossen Gelehrten habe ich noch nicht gedacht. Es war dies der vielleicht vom Vater ererbte Sinn für echten Humor, der sich aber ausserordentlich oft auch zu einer gewissen Schalkhaftigkeit, ja man dürfte sogar sagen, Koketterie in seinem Wesen verdichtete. So kokettirte Bunsen sehr gern mit seiner sogenannten Taubheit, mit der er sich, wenn nöthig, alles Unangenehme vom Halse hielt. Eine Schaar von Legenden hat sich schon zu Lebzeiten

um den grossen, einsamen Gelehrten gebildet. Der innerlichste Zug im Bunsen'schen Wesen, der sich durch sein ganzes Leben gleichmässig hindurchzieht, ist aber seine Ablehnung allen Scheinwesens in der Menschenwelt im Allgemeinen, und in der Gelehrtenwelt im Besondern. Er konnte als Forscher hochverdiente Gelehrte mit ätzendem Spotte begiessen, wenn in diesen ein Haschen nach Aeusserlichkeit, nach Popularität u. s. w. gleichzeitig mit deren wahren Verdiensten für ihn zu Tage trat.

Bunsen ist sein Leben lang sich selbst getreu geblieben. Er hat wohl niemals in Menschenschicksale im Grossen in den oft bewegten Zeitläuften seines Jahrhunderts eingegriffen, auch, wenn ich mich nicht irre, in Menschenschicksale im Kleinen nur ungern und selten. Er hat auch keine Familie gegründet. Seine Arbeit war zugleich sein Leben. Seine Erholung fand er in den grossen Arbeitspausen auf Reisen, die sich über fast alle Theile Europas erstreckten. Auf solchen fühlte er, allein oder in Gesellschaft seiner näheren Freunde, sich glücklich und heiter. Dann war er immer zufrieden, immer geneigt den Augenblick zu geniessen, immer im Stande, wie Jean Paul sagt, auch „aus giftigen Blüthen Honig zu saugen".

Eines war ihm sein ganzes Leben zur Hand: er konnte bei dem reich angesammelten Schatze seiner allgemein naturwissenschaftlich Erfahrung in allen Fragen des wissenschaftlichen Lebens aus dem Vollen schöpfen, auch dann, wenn ihm die Specialia unbekannt waren. Er konnte ferner, wie Goethe, von seinem eigenen Schaffen sagen: „Mein Talent versagte mir nie, es gehorchte mir jede Stunde", und das sein ganzes Arbeitsleben hindurch.

Der grossen Aussenwelt gegenüber glich Bunsen's Leben einem ruhig dahinziehenden Strome. Wem es aber einmal vergönnt gewesen ist, in den glasklaren Tiefen seines innersten Wesens das eigene Selbst zu spiegeln, der weiss, dass es ein Leben der aussergewöhnlichsten Art war.

# Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Heidelberg.

## 1. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff $N_3H$;

von

Th. Curtius und A. Darapsky.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Curtius und Rissom über den Stickstoffwasserstoff $N_3H$[1]) haben wir, um eine vervollständigte Uebersicht über die Azide der Elemente zu erhalten, uns zunächst bemüht, auch die wenig beständigen Azide der gewöhnlichen und der selteneren Erdmetalle, sowie des Eisens und Chroms darzustellen.

### Verhalten des Stickstoffwasserstoffs zu Aluminium, Eisen und Chrom.

Curtius und Rissom haben bereits eine Reihe von vorläufigen Beobachtungen über die Azide des Aluminiums, Eisens und Chroms mitgetheilt.[2]) Wir haben diese Beobachtungen nunmehr einerseits durch quantitative Versuche vervollständigt, andererseits auch zum Theil corrigirt.

### Aluminium und Stickstoffwasserstoff.

Versetzt man Ammonalaun mit Stickstoffnatrium in wässriger Lösung, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der aus reinem Aluminiumhydroxyd besteht. Entgegen den Angaben von Curtius und Rissom ist diese Fällung bei gewöhnlicher Temperatur nur annähernd vollständig, verläuft aber quantitativ, wenn man den gleichzeitig gebildeten Stickstoffwasserstoff durch längeres Kochen entfernt.

Versuch I. 1,2661 Grm. krystallisirter Ammonalaun wurden mit überschüssigem $N_3Na$ in verdünnter wässriger Lösung gefällt; der nach sechsstündigem Stehen filtrirte und mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag gab beim Glühen 0,1187 Grm. $Al_2O_3$. Filtrat und Waschwasser wurden zusammen bis zur völligen Verjagung des entstandenen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 261.

[2]) Das. S. 297.

Stickstoffwasserstoffs gekocht; das hierdurch gefällte Aluminiumhydroxyd gab beim Glühen 0,0229 Grm. $Al_2O_3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Ber.: | Gef.: | 9,38 % unmittelbar gefällt. |
| $Al_2O_3$: | 11,26 | 11,19 % | 1,81 „ aus dem Filtrat durch Kochen getällt. |

Versuch II. 1,5458 Grm. krystallisirter Ammonalaun gaben, mit $N_3Na$ versetzt, nach dreistündigem Digeriren auf dem Wasserbad 0,1631 Grm. $Al_2O_3$. Das Filtrat gab nach dem Wegkochen des Stickstoffwasserstoffs 0,0108 Grm. $Al_2O_3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Ber.: | Gef.: | 10,55 % erste Fällung. |
| $Al_2O_3$: | 11,26 | 11,25 % | 0,7 „ aus dem Filtrat durch weiteres Kochen gefällt. |

Versuch III. 0,7839 Grm. krystallisirter Ammonalaun gaben nach Fällung mit $N_3Na$ und einer Minute langem Kochen 0,0853 Grm. $Al_2O_3$. Das Filtrat schied beim Kochen noch geringe Mengen Thonerdehydrat ab, die indess nicht gewogen wurden.

| | | |
|---|---|---|
| $(AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Berechnet: | Gefunden: |
| $Al_2O_3$: | 11,26 | 10,88 %. |

Versuch IV u. V. 0,9526 Grm. krystallisirter Ammonalaun gaben, mit $N_3Na$ gefällt, nach völligem Verjagen des entstandenen Stickstoffwasserstoffs durch Kochen 0,1075 Grm. $Al_2O_3$. Das Filtrat war frei von Thonerde.

1,31 Grm. Ammonalaun gaben, wie in IV behandelt, 0,1482 Grm. $Al_2O_3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Berechnet: | Gefunden: | |
| | | IV. | V. |
| $Al_2O_3$: | 11,26 | 11,28 | 11,31 %. |

## Chrom und Stickstoffwasserstoff.

Die in der Kälte bereitete violette Lösung von Chromammonalaun färbt sich auf Zusatz von Stickstoffnatrium sofort grün und riecht deutlich nach Stickstoffwasserstoff, bleibt aber auch nach längerem Stehen klar. Beim Erwärmen nimmt die grüne Färbung zunächst zu, bei anhaltendem Kochen dagegen wird die Flüssigkeit allmählich völlig entfärbt, indem alles Chrom als Chromhydroxyd ausfällt. Die in der Kälte entstehende grüne Lösung enthält offenbar ein Azid des Chroms, das aber entgegen den Angaben von Curtius und Rissom beim Kochen unter Hydrolyse in Chromhydroxyd und Stickstoffwasserstoff gespalten wird.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 297.

I. 1,1856 Grm. krystallisirter Chromammonalaun gaben, durch anhaltendes Kochen mit $N_3Na$ gefällt, 0,1875 Grm. $Cr_2O_3$.

II. 1,5525 Grm. gaben auf die gleiche Weise 0,2467 Grm. $Cr_2O_3$.

| $(CrNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| $Cr_2O_3$: | 15,9 | 15,81 | 15,89% |

Curtius und Rissom haben durch Eindunsten einer Lösung von frisch gefälltem Chromhydroxyd in Stickstoffwasserstoff ein basisches Chromazid dargestellt, das auf 3 Atome Chrom gegen 6 Atome Stickstoff enthält.[1]) Wir versuchten, durch Fällen einer Lösung von Chromhydroxyd in überschüssigem Stickstoffwasserstoff mit Alkohol und Aether das normale Azid zu gewinnen.

Eine Chromalaunlösung ward kalt mit Ammoniak gefällt und die sorgfältig ausgewaschene Chrombase in 29 procent. wässrigem Stickstoffwasserstoff, der doppelten Menge der berechneten, gelöst. Die intensiv grüne Flüssigkeit schied auf Zusatz des gleichen Volums Alkohol und des 10fachen Volums Aether allmählich ein grünes Salz ab. Diese Verbindung löst sich jedoch nicht wieder in Wasser auf und stellt nach der Analyse ein basisches Azid dar, das auf 1 Atom Cr 3 Atome N enthält.

I. 0,1891 Grm. ergaben, nach dem Verfahren von Curtius und Rissom[2]) mit $H_2SO_4$ destillirt, 0,05375 Grm. $N_3H$, entsprechend 12,5 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,0525 Grm. N, und nach dem Fällen der rückständigen Lösung mit Ammoniak und Glühen 0,0959 Grm. $Cr_2O_3$, entsprechend 0,06566 Grm. Cr.

II. 0,2060 Grm. gaben, wie in I. behandelt, 0,05805 Grm. $N_3H$, entsprechend 13,5 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,0567 Grm. N, und 0,1035 Grm. $Cr_2O_3$, entsprechend 0,07086 Grm. Cr.

| Gefunden: | I. | II. |
|---|---|---|
| Cr | 34,72 | 34,40 % |
| N | 27,76 | 27,52 „ |

Hieraus folgt das Verhältniss Cr : N = 1 : 2,97.

## Eisen und Stickstoffwasserstoff.

Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Eisenammonalaun mit Stickstoffnatriumlösung, so nimmt die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 298.

[2]) Das. S. 269.

Flüssigkeit sofort eine tief blutrothe, dem Eisenrhodanid ähnliche Färbung an, ohne dass eine Fällung eintritt. Nach kurzem Stehen indess bildet sich ein brauner Niederschlag eines basischen Eisenazids; in verdünnten Lösungen entsteht dieser Niederschlag sogleich. Beim Kochen wird unter Entweichen von Stickstoffwasserstoff alles Eisen quantitativ als Eisenhydroxyd gefällt.

I. 0,7036 Grm. krystallisirter Eisenammonalaun gaben, durch Kochen mit $N_3Na$ gefällt, 0,1157 Grm. $Fe_2O_3$.

II. 1,0215 Grm. gaben auf die gleiche Weise 0,1685 Grm. $Fe_2O_3$.

| $(FeNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O)$ | Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$: | 16,58 | 16,44 | 16,5 %. |

Aus diesem Verhalten des Stickstoffwasserstoffs gegen Aluminium, Chrom und Eisen geht hervor, dass Thonerdehydrat schon in der Kälte nahezu vollständig durch Stickstoffnatriumlösung gefällt wird. Das Azid des Aluminiums ist auch in wässriger Lösung in der Kälte so gut wie nicht existenzfähig. Ferriazid ist nur vorübergehend in wässriger Lösung in der Kälte beständig. Eisenhydroxyd wird erst beim Kochen mit Stickstoffnatriumlösung vollständig gefällt. Chromazid ist in wässriger Lösung in der Kälte haltbar. Chromhydroxyd wird durch Stickstoffnatrium überhaupt erst beim Kochen, dann aber ebenfalls vollständig gefällt. Das normale Chromazid $Cr(N_3)_3$ kann weder durch Eindunsten einer Auflösung von Chromhydroxyd in Stickstoffwasserstoff, noch durch Fällen derselben mit Alkohol und Aether erhalten werden. In beiden Fällen entstehen basische Azide verschiedener Zusammensetzung, in welchen höchstens noch ein Azidrest $(N_3)'$ auf ein Atom Chrom enthalten ist.

Eine quantitative Trennung von Aluminium und Eisen einerseits und Chrom andererseits auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegen Stickstoffwasserstoff ist also nicht durchführbar, da die Fällung des Aluminiums und Eisens in der Kälte auch unter den verschiedensten Concentrationsverhältnissen niemals quantitativ verläuft und beim Kochen natürlich auch Chrom mit ausfällt.

Dass auch bei gleichzeitiger Gegenwart zweier oder auch aller drei genannten Metalle beim Kochen die Fällung eine quantitative ist, zeigen folgende Analysen.

I. Ein Gemenge von 0,3429 Grm. krystallisirtem Ammonalaun und 0,7815 Grm. krystallisirtem Chromammonalaun gaben in wässriger Lösung, mit $N_3Na$ gefällt, nach dem Kochen 0,1617 Grm. ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$); berechnet 0,1629 Grm. ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$).

II. Ein Gemenge von 0,6995 Grm. krystallisirtem Ammonalaun, 0,5156 Grm. krystallisirtem Chromammonalaun und 0,4072 Grm. krystallisirtem Eisenammonalaun gaben, ebenso behandelt, 0,2275 Grm. ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $Fe_2O_3$); berechnet 0,2283 Grm. ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $Fe_2O_3$).

## Verhalten von Zirkon und Thorium gegen Stickstoffwasserstoff.

Dem schwach basischen Charakter des Zirkons entspricht sein Verhalten gegen Stickstoffwasserstoff.

Das Azid ist, wie zu erwarten, nicht existenzfähig; versetzt man eine Zirkonsulfatlösung mit Stickstoffnatrium, so wird bereits in der Kälte alles Zirkon als Hydroxyd gefällt; im Filtrat ist keine Spur Zirkon mehr enthalten. Eine quantitative Bestimmung wurde nicht ausgeführt.

Thoriumsalze verhalten sich gegen Stickstoffnatrium ganz wie Thonerdesalze. Aus Thoriumsulfatlösung fällt Stickstoffnatrium schon in der Kälte fast alles Thorium als Hydroxyd; durch Kochen des Filtrates fällt der Rest aus.

0,4484 Grm. wasserfreies $Th(SO_4)_2$ gaben, mit $N_3Na$ in kochender wässriger Lösung gefällt, nach dem Glühen 0,279 Grm. $ThO_2$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $ThO_2$: | 62,25 | 62,22 %. |

Das Verhalten des Thoriums gegen Stickstoffwasserstoff ist bereits von Dennis[1]) untersucht worden, und hat dieser Forscher auf die Fällung des Thoriums aus seinen Salzen durch Stickstoffkalium eine Trennungsmethode dieses Elements von den seltenen Erden Cer, Lanthan und Didym gegründet, welche auch technisch bei der Gewinnung dieser Körper aus dem Monazit für die Glühstrumpfindustrie von Bedeutung geworden ist.

## Verhalten der Elemente Yttrium, Cer, Lanthan und Didym gegen Stickstoffwasserstoff.

Während die Thonerde nur eine schwache Basis darstellt, zeigen mehrere der zur gleichen Gruppe des periodischen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 412.

Systems gehörigen sogenannten seltenen Erden wie Yttrium, Lanthan, Cer und Didym einen stark basischen Charakter. Letzterem entsprechend war die Existenz von Aziden der seltenen Erden zu erwarten. Indessen liessen sich, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, keine normalen, den gut bekannten Chloriden analogen Azide, sondern nur basische Salze gewinnen, die den Analysen zufolge auf 1 Atom dieser dreiwerthigen Metalle 6 Atome Stickstoff oder 2 Azid ($N_3$)-Gruppen enthalten.

### Yttrium und Stickstoffwasserstoff.

Wässrige Yttriumsulfatlösung trübt sich sofort auf Zusatz von Stickstoffnatrium, indess scheiden sich auch nach zwölfstündigem Stehen nur geringe Mengen einer weissen Substanz ab. Beim Kochen dagegen entsteht bald ein weisser, voluminöser Niederschlag; dieser verpufft nicht beim Erhitzen auf dem Platinblech, giebt, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so gut wie keinen Stickstoffwasserstoff und besteht demnach wohl grösstentheils aus Yttriumhydroxyd.

Yttriumazid ist somit, ähnlich wie Chromazid, in wässriger Lösung in der Kälte beständig, wird aber beim Kochen gleichfalls hydrolytisch in Yttriumhydroxyd und Stickstoffwasserstoff gespalten.

Frisch gefälltes Yttriumhydroxyd löst sich leicht beim Schütteln mit verdünnter ca. 12 procent. Stickstoffwasserstoffsäure auf. Die so bereitete Lösung enthält offenbar das normale Azid, verliert indess auch beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff, indem sie sich hierbei mit einer in Wasser schwer löslichen Haut überzieht. Nach völligem Verdunsten hinterbleibt eine weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Substanz, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft und mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Stickstoffwasserstoff liefert. Das so gewonnene basische Yttriumazid wurde nicht analysirt.

### Lanthan und Stickstoffwasserstoff.

Lanthannitratlösung bleibt beim Vermischen mit Stickstoffnatriumlösung klar; erst bei längerem Kochen entsteht ein weisser, an der Gefässwand fest haftenden Niederschlag.

Derselbe ist seinem ganzen Verhalten nach — Verpuffen beim Erhitzen, Entwicklung von Stickstoffwasserstoff beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure — ein basisches Lanthanazid.

Lanthanhydroxyd verhält sich gegen verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure ganz ähnlich, wie Yttriumhydroxyd. Die röthlich gefärbte Lösung von Lanthanhydroxyd in 12 procent. Stickstoffwasserstoffsäure verliert gleichfalls, selbst beim Eindampfen im Vacuum, Stickstoffwasserstoff, und die zuletzt nur mehr schwach gelbe Flüssigkeit hinterlässt nach völligem Eindunsten eine fast farblose Substanz, die beim Erhitzen heftig verpufft. Das so erhaltene basische Lanthanazid wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, ohne dass selbst nach achttägigem Trocknen Gewichtsconstanz zu erreichen war. Aus den beiden folgenden Analysen ergiebt sich aber mit grosser Genauigkeit das Verhältniss von Lanthan zum Stickstoff in diesem Azid gleich 1 : 6, d. h. auf 1 Atom Lanthan kommen 2 Azidgruppen $(N_3)'$.

Zur Analyse wurde die Substanz nach Curtius und Rissom[1]) mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; die das Lanthan enthaltende schwefelsaure Lösung wurde bei Analyse I eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht, und das zurückbleibende Lanthansulfat im Schwefelbad bis zu constantem Gewicht erhitzt, bei Analyse II wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak das Lanthan als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

I. 0,5811 Grm. gaben nach der Destillation mit $H_2SO_4$ 0,1901 Grm. $N_3H$, entsprechend 44,2 Ccm. $^1/_{10}$-N.NaOH oder 0,1856 Grm. N, und 0,6147 Grm. $La_2(SO_4)_3$, entsprechend 0,3008 Grm. La.

II. 0,6847 Grm. gaben nach der Destillation mit $H_2SO_4$ 0,2236 Grm $N_3H$, entsprechend 52 Ccm. $^1/_{10}$-N.NaOH oder 0,2184 Grm. N und 0,4159 Grm. $La_2O_3$, entsprechend 0,3542 Grm. La.

| | Gefunden: I. | II. | | |
|---|---|---|---|---|
| N | 31,94 | 31,9 | % | La : N = 1 : 6,08. |
| La | 51,76 | 51,74 | „. | |

Ein Azid von der Formel $La\begin{cases}N_3\\N_3\\OH\end{cases} + 1^1/_2\,H_2O$ enthält 31,58 % N, 51,88 „ La.

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 269.

Eine Auflösung von frisch gefälltem Lanthanhydroxyd in 29 procent. Stickstoffwasserstoffsäure wurde, wie beim Chrom beschrieben, mit Alkohol und Aether gefällt. Auch hier entsteht nicht das normale Lanthanazid $LaN_9$, sondern ein basisches Azid, das wieder auf 1 Atom Lanthan 6 Atome Stickstoff enthält.

I. 0,5893 Grm. gaben 0,18662 Grm. $N_3H$, entsprechend 43,4 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,18228 Grm. N und 0,3555 Grm. $La_2O_3$, entsprechend 0,3028 Grm. La.

II. 0,3423 Grm. gaben 0,1075 Grm. $N_3H$, entsprechend 25 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,105 Grm. N und 0,2061 Grm. $La_2O_3$, entsprechend 0,1756 Grm. La.

| | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| La | 51,4 | 51,29 % |
| N | 30,94 | 30,68 „ . |

Hieraus folgt: La : N = 1 : 5,9.

Ein Lanthanazid $La\begin{cases}N_3\\N_3\\OH\end{cases} + 1^1/_2\ H_2O$ enthält 51,88 % La, 31,58 „ N.

## Cer und Stickstoffwasserstoff.

Cernitratlösung wird durch Sticktoffnatrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt; beim Kochen entsteht ein weisser, beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffender Niederschlag, die Fällung verläuft indess auch bei längerem Kochen keineswegs quantitativ.

Frisch gefälltes Cerohydroxyd löst sich ziemlich leicht in Stickstoffwasserstoffsäure unter Rothfärbung auf. Beim Verdampfen im Vacuum hinterlässt diese Lösung unter Verschwinden der rothen Färbung einen ganz schwach gelblich gefärbten Körper. Derselbe verpufft heftig beim Erhitzen.

Beim Kochen mit Wasser wird Stickstoffwasserstoff abgespalten. Die Substanz verlor beim Trocknen im Vacuum fortwährend an Gewicht. Zur Analyse wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das Cer als Oxalat gefällt und als Dioxyd gewogen.

0,4876 Grm. gaben nach der Destillation mit $H_2SO_4$ 0,1475 Grm. $N_3H$, entsprechend 34,3 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,14406 Grm. N und 0,3164 Grm. $CeO_2$, entsprechend 0,2296 Grm. Ce.

| | Gefunden: |
|---|---|
| N | 29,55 % |
| Ce | 47,09 „ . |

Ce : N = 1 : 6,28.

Das erhaltene basische Cerazid enthält somit auf ein Atom Cer 2 Azidreste $N_3$.

## Didym und Stickstoffwasserstoff.

Vermischt man eine wässrige Lösung von Didymsulfat mit Stickstoffnatrium, so entsteht keine Fällung; erhitzt man aber zum Sieden, so bildet sich ein pulveriger, ganz schwach rosafarbener Niederschlag ohne explosive Eigenschaften. Derselbe giebt mit verdünnter Schwefelsäure keine nachweisbaren Mengen Stickstoffwasserstoff. Durch anhaltendes Kochen wird alles Didym gefällt.

Didymcarbonat löst sich unter Kohlensäureentwicklung in Stickstoffwasserstoffsäure auf. Die hierbei auftretende Rothfärbung verschwindet zum grössten Theile beim Verdunsten im Vacuum. Der Rückstand bildet ein rosa gefärbtes Pulver, das beim Erhitzen ziemlich heftig detonirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen auf das Vorhandensein eines basischen Didymazids schliessen, das ähnlich wie das im Vorigen beschriebene Lanthan- und Cerazid, auf 1 Atom Metall 6 Atome Stickstoff oder 2 Azidgruppen enthält.

0,4781 Grm. gaben nach der Destillation mit $H_2SO_4$ 0,1539 Grm. $N_3H$, entsprechend 35,8 Ccm. $^1/_{10}$-N.NaOH oder 0,1504 Grm. N und nach Fällung des Didyms als Oxalat und Glühen 0,3009 Grm. $Di_2O_3$, entsprechend 0,2573 Grm. Di.

| | Gefunden: |
|---|---|
| N | 31,45 % |
| Di | 53,83 „ . |

Di : N = 1 : 5,93.

## Uran und Stickstoffwasserstoff.

Die concentrirte gelbe Lösung von Uranylnitrat färbt sich beim Zusammenbringen mit Stickstoffnatriumlösung sofort gelbroth, ohne dass eine Fällung eintritt; in verdünnteren Lösungen beobachtet man nur eine deutliche Zunahme der Gelbfärbung der Uransalzlösung. Auch nach eintägigem Stehen entsteht keine Spur eines Niederschlages. Das in der Lösung

offenbar enthaltene Uranylazid ist sogar beim Erhitzen recht beständig; erst bei längerem Kochen fällt eine gelbe, pulverige Substanz nieder, schliesslich aber wird alles Uran gefällt und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig entfärbt. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein gelbes Pulver, das mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur Stickstoffwasserstoff liefert, beim Erhitzen unter Braunfärbung nur Wasser, keine sauren Dämpfe abgiebt, beim Glühen an der Luft in reines Uranoxyduloxyd übergeht und somit offenbar aus Uranylhydrat $UO_2(OH)_2$ besteht.

I. 0,7965 Grm. krystallisirtes Uranylnitrat gaben, mit $N_3Na$ gefällt, nach dem Glühen 0,4452 Grm. $U_3O_8$, entsprechend 0,3779 Grm. U.

II. 0,5086 Grm. krystallisirtes Uranylnitrat gaben, ebenso behandelt, 0,2838 Grm. $U_3O_8$, entsprechend 0,2408 Grm. U.

| $(UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O)$ | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| U | 47,54 | 47,43 | 47,35 %. |

Uranylhydroxyd und Kaliumuranat lösen sich leicht in Stickstoffwasserstoffsäure auf. Durch Verdunsten dieser Lösungen lassen sich indess nur basische Azide erhalten, die nicht näher untersucht wurden.

## Ueber die Fällung der Azide aus concentrirten wässrigen Lösungen mit Alkohol und Aether.

Wir haben, wie bei den Versuchen über das Chromazid und Lanthanazid beschrieben worden ist, versucht, die in den Lösungen zweifellos vorhandenen normalen Azide mit Alkohol und Aether zu fällen, da sich erfahrungsmässig beim Eindunsten der wässrigen Lösungen der Azide dieser und anderer Elemente[1]) selbst in der Kälte stets schwer lösliche basische Azide ausscheiden. Wir haben noch einige weitere Versuche mit den schon von Curtius und Rissom untersuchten Aziden des Mangans und des Nickels[2]) ausgeführt.

### Mangan und Stickstoffwasserstoff.

Mangan und Zink[3]) geben bekanntlich beim Eindunsten ihrer wässrigen Azidlösungen basische Salze von der annähernden Zusammensetzung: $R\langle^{N_3}_{OH}$.

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 293 u. 300. [2]) Das. S. 293 u. 299. [3]) Das. S. 293.

Wir haben eine Lösung von Mangancarbonat in concentrirter Stickstoffwasserstoffsäure mit Alkohol und Aether gefällt. Das erhaltene Salz war in Wasser schwer löslich und besass annähernd die gleiche Zusammensetzung wie das durch Eindunsten erhaltene.

0,2438 Grm. gaben 0,09503 Grm. $N_3H$, entsprechend 22,1 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,09309 Grm. N und 0,1632 Grm. $Mn_3O_4$, entsprechend 0,1169 Grm. Mn.

| | Gefunden: | Berechnet auf $Mn\begin{matrix}OH\\N_3\end{matrix}$: |
|---|---|---|
| Mn | 47,96 | 48,25 % |
| N | 38,19 | 36,84 „. |

Es gelingt also auch beim Mangan nicht, das normale Azid $MnN_6$ zu erhalten.

## Nickel und Stickstoffwasserstoff.

Curtius und Rissom haben durch Eindunsten einer Lösung von Nickelhydroxyd in Stickstoffwasserstoff eine Verbindung gewonnen, die ein Gemenge von normalem und basischem Nickelazid darstellt.[1]) Versetzt man die beim Auflösen von Nickelhydroxyd in überschüssiger starker Stickstoffwasserstoffsäure entstehende grüne Lösung erst mit Alkohol dann mit Aether, so fällt sofort ein pulveriger hellgrüner Niederschlag aus von höchst explosiven Eigenschaften, der sich in der Kälte in wenig Wasser wieder klar auflöst. Diese Lösung setzt beim Erwärmen und auch schon bei längerem Stehen ein in Wasser schwer lösliches basisches Salz ab unter Entweichen von Stickstoffwasserstoff. Die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass in der durch Fällung mit Alkohol und Aether erhaltenen Substanz das normale Nickelazid ($NiN_6 + aq$) vorliegt.

0,1979 Grm. gaben 0,1017 Grm. $N_3H$, entsprechend 23,65 Ccm. $^1/_{10}$-NaOH oder 0,09933 Grm. N und 0,08985 Grm. NiO, entsprechend 0,07021 Grm. Ni.

| | Gefunden: | |
|---|---|---|
| Ni | 35,47 % | ; Ni : N = 1 : 5,9. |
| N | 50,18 „ | |

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 300.

| Berechnet für: ($NiN_6 + H_2O$) | | Berechnet für: ($NiN_6 + 1^1/_2 H_2O$) | |
|---|---|---|---|
| Ni | 36,47 % | Ni | 34,52 % |
| $N_6$ | 52,34 „ | $N_6$ | 49,55 „. |

Das trockne Nickelazid ist sehr gefährlich zu handhaben. In diesem Falle entsteht also das normale Azid durch Fällen mit Aether und Alkohol wirklich. Aber das normale Nickelazid entsteht auch schon beim vorsichtigen Verdunsten der wässrigen Lösung neben basischen Aziden, wie Curtius und Rissom nachgewiesen haben.[1]) Man wird also mit Recht annehmen dürfen, dass die normalen Azide allgemein nur dann mit Aether und Alkohol gefällt werden können, wenn dieselben auch beim Eindunsten ihrer Lösungen keine oder nur geringe basische Salzbildung erleiden.

## Arsen, Antimon und Stickstoffwasserstoff.

Die Chloride des Arsens und Antimons werden bekanntlich leicht durch Wasser in die Oxyde und Salzsäure gespalten. Aus diesem Grunde war die Möglichkeit einer Isolirung der den Chloriden $AsCl_3$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ entsprechenden Azide $AsN_9$, $SbN_9$ und $SbN_{15}$ von vornherein in hohem Grade unwahrscheinlich. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Metallisches Arsen löst sich in 29 procent. Stickstoffwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung auf. Versucht man aus dieser Lösung das Arsenazid durch Verdunsten im Vacuum zu gewinnen, so erhält man einen weissen Rückstand ohne explosive Eigenschaften. Derselbe giebt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoffwasserstoff, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Natronlauge löslich und besitzt somit alle Eigenschaften der arsenigen Säure. Das Arsenazid zerfällt also bereits beim Eindunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenik und Stickstoffwasserstoff.

Gepulvertes Antimon wird im Gegensatze zu Arsen von 29 procent. Stickstoffwasserstoffsäure nur sehr träge angegriffen. Auch nach längerem Stehen gehen nur geringe Mengen

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 300.

Metall in Lösung. Die vom unveränderten Antimon getrennte Lösung des Antimonazids zersetzt sich beim Verdunsten in gleicher Weise, wie dies bei dem Arsen beschrieben wurde, in Antimonoxyd und Stickstoffwasserstoff. Der erhaltene weisse, in Wasser unlösliche Körper gab alle Reactionen der antimonigen Säure.

## Bildung von Ammoniak aus Stickstoffwasserstoff bei der Einwirkung von Metallen.

Als der durch Verdunsten einer Lösung von Arsen in starker Stickstoffwasserstoffsäure erhaltene Körper auf seine Löslichkeit in Natronlauge geprüft wurde, beobachteten wir deutlichen Geruch nach Ammoniak; rothes Lackmuspapier wurde sofort gebläut. Die gleiche Reaction gab auch die Lösung von Antimon in Stickstoffwasserstoff.

Diese äusserst interessante Beobachtung veranlasste uns, auch andere Metalle, die sich in Stickstoffwasserstoffsäure auflösen, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Curtius und Rissom haben bereits das Verhalten metallischen Zinks und Zinns gegen Stickstoffwasserstoff[1]) beschrieben. Beide Metalle lösen sich in Stickstoffwasserstoff leicht auf; macht man die so erhaltenen Lösungen mit Natronlauge alkalisch, so entsteht sofort starker Ammoniakgeruch.

Näher untersucht haben wir diese Reduktion des Stickstoffwasserstoffs beim Zink.[2]) Ueberschüssiges granulirtes Zink wurde mit 5 procent. Stikstoffwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die vom unverbrauchten Metall abgegossene Flüssigkeit ward mit Natronlauge übersättigt und zum Sieden erhitzt. Die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen und das stark eingedampfte salzsaure Destillat mit Platinchlorid gefällt. Der entstehende gelbe Niederschlag krystallisirte aus heissem Wasser in den für Platinsalmiak so charakteristischen, röthlich gelben, regulären Octaëdern.

0,3009 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1307 Grm. Pt.

| | Berechnet für $PtCl_4(NH_4Cl)_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 43,9 | 43,43 % |

[1]) Dies. Journ. [2] 58, S. 292, 299. [2]) Das. S. 292.

Es scheint mithin ganz allgemein bei der Auflösung von Metallen in Stickstoffwasserstoffsäure Ammoniak zu entstehen, das natürlich nicht in freiem Zustande auftritt, sondern als Stickstoffammonium von der überschüssigen Säure gebunden wird. Dagegen ist es uns nicht gelungen, diese Substanz durch Reduction in alkalischer Lösung zu erhalten.

0,65 Grm. Stickstoffnatrium wurden in 50 Ccm. Wasser gelöst und in diese Lösung allmählich 50 Grm. 4 procent. Natriumamalgam eingetragen. Hierbei war kein Ammoniakgeruch wahrzunehmen. Nachdem alles Amalgam zerflossen war, wurde die alkalische Flüssigkeit am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung hinterliess indess beim Verdampfen nur minimale Spuren eines weissen Salzes, die zu einer näheren Charakterisirung nicht genügten.

## Versuche, Stickstoffwasserstoffsäure verschiedener Concentration durch Zink zu reduciren.

Versuch I. 0,9371 Grm. $N_3H$ wurden in 5 procent. wässriger Lösung in einem Kölbchen mit 1 Grm. granulirtem Zink versetzt und bis zum Aufhören der Gasentwicklung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann ward vom unverbrauchten Zink abfiltrirt und mit Wasser sorgfältig nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden in einem Fractionskolben nach dem Uebersättigen mit Natronlauge zum Sieden erhitzt und das Destillat in überschüssiger $^1/_{10}$-HCl aufgefangen. Nach beendigter Destillation ward der Inhalt der Vorlage mit $^1/_{10}$-NaOH zurücktitrirt.

Verbraucht wurden 50 Ccm. $^1/_{10}$-HCl, entsprechend 0,085 Grm. $NH_3$; 100 Theile Stickstoffwasserstoff gaben somit 9,07 Theile Ammoniak.

Versuch II. 0,2956 Grm. $N_3H$ wurden in 0,99 procent. wässriger Lösung, ebenso wie bei Versuch I, mit überschüssigem Zink (1 Grm.) behandelt; das gebildete Ammoniak wurde jedoch nicht titrirmetrisch sondern gewichtsanalytisch als Salmiak bestimmt. Erhalten wurden 0,0737 Grm. $NH_4Cl$, entsprechend 0,02351 Grm. $NH_3$; 100 Theile Stickstoffwasserstoff gaben somit 7,95 Theile Ammoniak.

Die Erwartung, durch Anwendung verdünnter Stickstoffwasserstoffsäure das Auftreten freien Wasserstoffs gänzlich zu verhindern, erfüllte sich nicht; vielmehr ist auch in 0,23 procent. Lösungen beim Zusammenbringen mit Zink deutliche Gasentwicklung wahrnehmbar, so dass die erhaltene Menge Am-

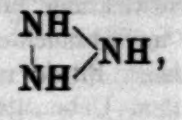
moniak stets kleiner sein muss, als man nach folgenden Gleichungen erwarten darf:

$$\text{I.}\quad 4Zn + 8N_3H = 4ZnN_6 + 8H.$$
$$\text{II.}\quad N_3H + 8H = 3NH_3.$$
$$\text{III.}\quad 3NH_3 + 3N_3H = 3N_4H_4.$$

12 Mol. $N_3H$ müssten 3 Mol. $NH_3$ liefern oder 100 Theile Stickstoffwasserstoff 9,88 Theile Ammoniak. Thatsächlich jedoch werden, wie obige Versuche zeigen, nur 8—9 Theile Ammoniak erhalten.

| | Concentration: | Ammoniakgas aus 100 Theilen Stickstoffwasserstoff: |
|---|---|---|
| Versuch I. | 5 % | 9,07 Theile |
| Versuch II. | 0,99 % | 7,95 Theile. |

Andere Reduktionsprodukte, ausser Ammoniak, liessen sich bis jetzt bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Metalle nicht fassen; wir fahndeten vornehmlich auf Hydrazin und Hydroxylamin. Wir werden indess weiter versuchen, ob es nicht möglich ist, unter geeigneten Bedingungen das bei dieser Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure zu Ammoniak ebenfalls zu erwartende Zwischenprodukt



das Triimid, zu isoliren.

Heidelberg, Ende Januar 1900.

# Ueber Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- und Chlorjodmesitylen ableiten;

von

C. Willgerodt und Heinrich Roggatz.

## A) Jodmesitylen und Derivate desselben.

### I. Jodmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3J$.

Das Jodmesitylen war schon bekannt, ehe wir dasselbe darstellten; es ist ein Körper, der bei 30,5° schmilzt. — Die directe Jodirung des Mesitylens mit Jod und Quecksilberoxyd oder Jodsäure lieferte uns eine so minimale Ausbeute an Jodmesitylen, dass wir es vorzogen, letzteres auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Mesidin über die Diazoverbindung darzustellen. Nach der Behandlung des schwefelsauren Diazomesitylens mit Jodkaliumlösung wird ein flüssiges, unreines Jodprodukt erhalten, das zunächst von der Lösung des Kaliumbisulfats zu trennen und darauf tüchtig mit Wasser zu waschen ist. Um alsdann noch etwa vorhandenes schwefelsaures Mesidin zu entfernen, schüttle man die ölige Masse mit concentrirter Schwefelsäure und scheide letztere von der ersteren. Schliesslich entferne man das in dem Oel gelöste Jod mit Natronlauge und destillire in Gegenwart derselben mit Wasserdämpfen, wobei das Jodmesitylen in Form langer, weisser Nadeln erhalten wird, die bei 30,5° schmelzen. — Hat man das Rohöl nicht gehörig gereinigt, so geht mit den Wasserdämpfen oft noch eine so grosse Menge Mesidin mit über, dass das Jodmesitylen davon in Lösung gehalten wird.

### II. Jodosomesitylen und Salze desselben.

1. Jodosomesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3JO$, wurde wie alle übrigen Jodosoverbindungen aus dem Jodidchlorid dargestellt. Nach dem Trocknen und Ausziehen mit Aether stellt es eine graugelbe, amorphe Masse von ganz besonders charakteristischem Geruche dar. In Lösungsmitteln ist diese Verbindung wie die meisten Jodosoverbindungen schwer löslich. — Beim Aufbewahren setzt es sich um in das beständige Jodo- und überdies in Jodmesitylen.

Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs durch Titriren wurden 6,10 % statt 6,11 % Sauerstoff gefunden.

2. Mesityljodichlorid, $C_6H_2(CH_3)_3.JCl_2$. Diese Verbindung wird nur dann erhalten, wenn man Chlor in eine sehr gut gekühlte Auflösung von Jodmesitylen in Chloroform oder Eisessig u. s. w. leitet. Unterbleibt die Kühlung, so tritt das Chlor an den aromatischen Kern, indem Wasserstoff substituirt wird, und man erhält Jodchlormesitylen. Das Mesityljodidchlorid ist sehr wenig haltbar, vorzüglich dann, wenn es aus Chloroformlösung gewonnen wird; in diesem Falle zersetzt es sich sehr rasch, sobald es dem Chlorstrome entzogen und zum Trocknen auf Thonteller gebracht wird. An Stelle der gelben Farbe tritt alsdann zunächst eine intensiv rothe, die bald in eine braune und schliesslich in eine weisse übergeht. Die Umsetzung beginnt dabei an einem Punkte und setzt sich sehr schnell über die ganze Masse unter Wärme- und Salzsäureentwicklung fort, so dass dieselbe schmilzt, bald darauf aber wieder fest wird. Bei der Untersuchung des entstandenen Produktes stellte sich heraus, dass es Monochlorjodmesitylen war: es hatte somit das Chlor des Jodidchlorids chlorirend auf das Jodmesitylen eingewirkt. Viel langsamer als das vorige zersetzt sich dasjenige Jodidchlorid, das aus Eisessig gewonnen wird; dasselbe behält seine gelbe Farbe mehrere Tage bei und kann unter Umständen mehrere Wochen aufbewahrt werden, ehe es vollkommen zersetzt ist.

Aus gedachten Gründen ist es rathsam, frisch bereitetes Mesityljodidchlorid immer sofort auf die Jodosoverbindung zu verarbeiten. Die mit dem in gelben Nadeln krystallisirenden Jodidchlorid ausgeführten Analysen ergaben schlecht stimmende Resultate.

3. Essigsaures Jodosomesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3J(O_2C.CH_3)_2$.

Verreibt man gereinigtes Jodosomesitylen bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig, so löst sich die Base darin auf und beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Acetat in weissen Nadeln ab, die nochmals aus Benzol umkrystallisirt wurden. Dieses Salz ist haltbar; es löst sich in Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, ist aber unlöslich in Ligroïn; sein Schmelzpunkt liegt bei 158°.

Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs dieser Verbindung wurden 4,48 % statt 4,40 % Sauerstoff gefunden.

4. Das salpetersaure und auch das schwefelsaure Jodosomesitylen konnten nicht rein erhalten werden.

5. Chromsaures Jodosomesitylen ist gelb; dasselbe fällt aus, wenn man in eine essigsaure Lösung des Acetats eine Lösung von Kaliumbichromat einträgt. Diese Verbindung ist so zersetzlich, dass sie ziemlich heftig explodirt, bevor sie völlig getrocknet ist.

### III. Jodomestylen, $C_6H_2(CH_3)_3JO_2$.

Kocht man Jodosomesitylen mit Chloroform auf, so repräsentirt der hinterbleibende Rückstand sehr reines Jodomesitylen; ebenso entsteht letzteres beim gelinden Erwärmen der Jodosoverbindung für sich. Am bequemsten wird indessen das Joddioxyd dadurch erhalten, dass man das Jodosomesitylen so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis kein Jodmesitylen mehr übergeht. Krystallisirt man alsdann das in Wasser unlösliche Jodoprodukt aus kochendem Eisessig um, so erhält man es in Form weisser Nadeln, die bei 195° explodiren. — Jodomesitylen ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, äusserst schwierig löslich in Aether, Chloroform und Benzol, vollkommen unlöslich in Wasser.

Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs wurden 11,49 % statt 11,53 % Sauerstoff gefunden.

### IV. Dimesityljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Dimesityljodiniumhydroxyd, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J(OH)$, wurde stets nur in geringer Menge dadurch erhalten, dass äquimolekulare Mischungen von Jodoso- und Jodomesitylen mit feuchtem Silberoxyd verrieben wurden; es ist dasselbe nur in wässriger Lösung, die sehr stark alkalisch reagirt, bekannt.

Was die Salze dieser Base anbetrifft, so ist darüber mitzutheilen, dass sich die wasserlöslichen beim Eindampfen ihrer Lösungen zersetzen; sie dürfen deshalb, wenn sie für die Analyse bestimmt sind, nicht aus Wasser umkrystallisirt werden. Die meisten dieser Salze fallen schon bei ihrer Darstellung gelb gefärbt aus; diejenigen, die weiss erhalten wurden, färbten sich binnen kurzer Zeit gelb.

2. Dimesityljodiniumchlorid, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2JCl$, fällt weiss aus, wenn man die Lösung der Base bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt; es nimmt aber gleich nach der Fällung eine gelbliche Farbe an. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird es in Nadeln erhalten, die bei 122° schmelzen. Dies Chlorid ist löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser.

Bei der Chlorbestimmung wurden 8,83 % statt 8,87 % Chlor gefunden.

3. Dimesityljodiniumbromid, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2JBr$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die bei 139° schmelzen; es ist löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether.

Bei der Analyse wurden 17,73 % statt 17,97 % Brom gefunden.

4. Dimesityljodiniumjodid, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.J$. Wird die bei der Darstellung des Dimesityljodiniumhydroxyds gewonnene wässrige Lösung mit schwefliger Säure versetzt, so fällt nur eine geringe Menge des Jodids aus; auf Zusatz von Jodkalium aber wird die Fällung bedeutend vermehrt. — Das Dimesityljodiniumjodid fällt gelb und amorph aus; es ist löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 194°.

Bei der Jodbestimmung des Salzes nach Carius wurden 51,45 % statt 51,53 % Jod gefunden.

5. Dimesityljodiniumnitrat, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.(NO_3)$. Versetzt man eine Lösung des Dimesityljodiniumhydroxyds mit concentrirter Salpetersäure, so nimmt dieselbe zunächst eine gelbe Färbung an, die später wieder verschwindet. Beim Eindunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das salpetersaure Salz in Würfeln aus, die sich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig lösen. — Es schmilzt dies Nitrat bei 126.

Eine mit demselben ausgeführte Jodbestimmung lieferte 29,61 % statt 29,69 % Jod.

6. Saures Dimesityljodiniumsulfat, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.(SO_4H)$. Tröpfelt man in eine Lösung des Dimesityljodiniumhydroxyds reine concentrirte Schwefelsäure ein, so tritt eine

schwache Trübung ein, die nach längerem Stehen wieder verschwindet, so dass die Lösung vollkommen klar wird, und es scheidet sich dann allmählich das saure Sulfat in länglichen, weissen Blättchen aus, die schwer in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich sind; sein Schmelzpunkt liegt bei 167°.

Bei der Schwefelsäurebestimmung dieses Salzes wurden 17,14 % statt 17,38 % $SO_3$ gefunden.

7. Dimesityljodoniumchromat, $[(C_6H_2(CH_3)_3)_2J]CrO_4$, wird als ein gelber amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Jodiniumbase mit chromsaurem Kalium versetzt; es ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und Eisessig; sein Zersetzungspunkt liegt bei 101°.

Bei der Chrombestimmung dieser Verbindung wurden 6,21 % Chrom statt 6,15 % gefunden.

8. Dimesityljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_2(CH_3)_3)_2JCl]_2PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde eine alkoholische Lösung des Jodiniumchlorids mit Salzsäure angesäuert und darauf mit Platinchlorid versetzt; es fällt alsdann in Form eines gelb gefärbten, amorphen Pulvers aus, das in den meisten Lösungsmitteln unlöslich oder doch schwer löslich ist. Der Zersetzungspunkt dieses Doppelsalzes liegt bei 151°.

Eine damit ausgeführte Platinbestimmung lieferte 17,11 % statt 17,07 % Platin.

9. Dimesityljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $[(C_6H_2(CH_3)_3)_2JCl]_2HgCl_2$, fällt als weisse, amorphe Masse aus, wenn man die alkoholische Lösung des Jodiniumchlorids mit einer kalten, wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt; in Wasser gelöst, scheidet sich dieselbe wiederum amorph ab. Der Zersetzungspunkt des Quecksilberdoppelsalzes, das sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst, liegt bei 130°.

Die mit dem Salze ausgeführte Analyse lieferte 18,45 % statt 18,65 % Quecksilber.

## V. Phenylmesityljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Phenylmesityljodiniumhydroxyd, $[(C_6H_5)(C_6H_2(CH_3)_3)]JOH$, ist nur in wässriger Lösung be-

kannt, die stark alkalisch reagirt; es wurde mit Hülfe von Jodobenzol erhalten. Die Salze dieser Base sind ganz analog wie die des Dimesityljodiniumhydroxyds dargestellt worden.

2. Phenylmesityljodiniumchlorid, $(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)_3]JCl$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 94° schmelzen.

Bei der Chlorbestimmung des Salzes wurden 9,85 % statt 9,91 % Chlor gefunden.

3. Phenylmesityljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_2(CH_3)_3)JCl]_2HgCl_2$, wird, wenn es aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, in weissen Nadeln erhalten, deren Zersetzungspunkt bei 247° liegt.

Die Quecksilberbestimmung des Doppelsalzes lieferte 20,23 % statt 20,24 % Quecksilber.

4. Phenylmesityljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_2(CH_3)_3)JCl]_2PtCl_4$, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Chloroform; beim Ausfällen wird es gelb und amorph erhalten; sein Schmelzpunkt liegt bei 173°.

Bei der hierher gehörigen Platinbestimmung wurden 18,49 % statt 18,44 % Platin gefunden.

## VI. Dichloräthylmesityljodiniumverbindungen.

1. Dichloräthylmesityljodiniumchlorid, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_2(CH_3)_3)]JCl$.

Zum Zweck der Darstellung dieses Salzes wurde Mesityljodidchlorid mit in Wasser suspendirtem Acetylensilber-Silberchlorid über einen Tag mittelst der Turbine gerührt. Während dieser Zeit wurden erhaltene Lösungen wiederholt abfiltrirt und der hinterbleibende Rückstand immer wieder und zwar so lange mit frischem Wasser übergossen, bis das letzte Filtrat mit Jodkaliumlösung keinen Niederschlag mehr lieferte. — Beim Eindunsten der vereinigten wässrigen Lösungen, die stark sauer reagiren durch die sich bildende Salzsäure, scheidet sich das Chlorid in Form weisser Blättchen ab, die bei 149° schmelzen. — Das Salz hat den lange anhaftenden, unangenehmen Geruch aller dieser Dichloräthyljodiniumverbindungen, der immer noch etwas an Acetylen erinnert; es ist unlöslich in Aether, löslich dagegen in Alkohol, Wasser, Chloroform und Eisessig.

Die Chlorbestimmung des Salzes lieferte 28,06 % statt 28,17 % Chlor.

2. Dichloräthylmesityljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_2(CH_3)_3)JCl]_2PtCl_4$.

Wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so schied sich das Platindoppelsalz allmählich in gelben Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Aether und Eisessig dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 133°.

Eine mit derselben ausgeführte Platinbestimmung lieferte 17,72 % statt 17,73 % Platin.

### B) Jodchlormesitylen und Derivate desselben.

#### I. Jodchlormesitylen, $C_6HClJ(CH_3)_3$.

Wie oben bereits erwähnt ist, erhält man beim Chloriren des Jodmesitylens, wenn dasselbe nicht gehörig gekühlt ist, nicht das Jodidchlorid, sondern sofort das Jodchlormesitylen; dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Eisessig; aus Chloroform scheidet es sich in weissen Nadeln ab, die bei 180° schmelzen.

Bei der Chlor-Jodbestimmung dieser Verbindung wurden 12,68 % Chlor gefunden und 12,66 % für die obige Formel berechnet.

#### II. Jodosoverbindungen des Jodchlormesitylens.

1. Chlorjodosomesitylen, $C_6HCl(CH_3)_3JO$, ist in der Weise erhältlich, dass man das aus Benzollösung gewonnene Jodidchlorid auf einem Thonteller oberflächlich abpresst und sofort mit verdünnter Natronlauge innig verreibt. Nach zwölfstündigem Stehen mit der Lauge wurde die Jodosoverbindung abfiltrirt, getrocknet und mit Chloroform oder Aether ausgezogen. Das so gewonnene, reine Chlorjodosomesitylen ist im Aussehen und in Bezug auf seine anderen Eigenschaften dem Jodosomesitylen sehr ähnlich.

Beim Titriren der Verbindung wurden 5,36 % Sauerstoff gefunden und 5,39 % berechnet.

2. Chlormesityljodidchlorid, $C_6HCl(CH_3)_3JCl_2$.

Chlorirt man das Chlorjodmesitylen in Chloroformlösung so erhält man ein Jodidchlorid, das sich fast momentan zer-

setzt, sobald es dem Chlorstrome entzogen wird; mit Hülfe von Eisessig lässt sich dasselbe deshalb nicht darstellen, weil das Jodchlormesitylen nur in kochendem Eisessig in grösserer Menge löslich ist. Es gelingt die Darstellung des Jodidchlorides aber aus Benzollösung; es scheidet sich dabei in gelben Nadeln aus. — Von einer Analyse ist wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung abgesehen worden. — Interessant ist es, dass nach der vollständigen Zersetzung des Jodidchlorids nur das Monochlorjodmesitylen erhalten wurde; es ist also das Chlor vollständig entwichen und das letzte, am aromatischen Kern haftende Wasserstoffatom durch Chlor nicht substituirt worden.

3. Essigsaures Chlorjodosomesitylen, $C_6HCl(CH_3)_3J(O_2C.CH_3)_2$.

Gereinigtes Chlorjodosomesitylen liefert beim Auflösen in Eisessig das Acetat, das sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen Nadeln ausscheidet. Das essigsaure Salz ist unlöslich in Aether, löslich dagegen in Eisessig, Chloroform und Benzol; sein Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Bei der Sauerstoffbestimmung durch Titriren wurden 4,04 % statt 4,02 % Sauerstoff gefunden.

## III. Chlorjodomesitylen, $C_6HCl(CH_3)_3JO_2$.

Chlorjodomesitylen wurde aus Chlorjodosomesitylen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt; es hinterbleibt dabei als weisser Rückstand, der durch Auflösen in Eisessig zu reinigen ist; aus einer solchen Lösung scheidet es sich amorph aus. Bei 222° schmilzt das Chlorjodomesitylen ohne zu explodiren.

Bei seiner Titrirung wurden 10,20 % statt 10,25 % Sauerstoff gefunden.

Freiburg i. B., den 26. März 1900.

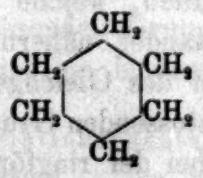
# Die Configuration der fetten gesättigten Verbindungen;

von

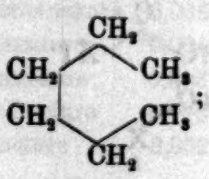
**P. Petrenko-Kritschenko.**

Von den Gründern der Stereochemie van't Hoff und Le Bel und nach ihnen von Wislicenus und Anderen ist für die Configuration der fetten gesättigten Verbindungen das Princip der freien Rotation der Kohlenstoffatome angenommen; aus der weiteren Entwicklung dieses Princips folgt, dass durch den gegenseitigen Einfluss der Gruppen für mehrere Verbindungen aus allen möglichen Configurationen eine als die begünstigste erscheint. Welche das ist, das wird durch den Charakter der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Radicale bestimmt.

In der letzteren Zeit wurde ein Versuch gemacht, diesem etwas unbestimmten Formuliren eine gleichförmigere Lösung zu geben. Um die von Bamberger und v. Baeyer entdeckte merkwürdige Aehnlichkeit in den Eigenschaften der fetten und der ihnen entsprechenden hydroaromatischen (alicyklischen nach Bamberger) Verbindungen zu erklären, nimmt Krafft[1]) an, dass die fetten gesättigten Verbindungen eine ringförmige Configuration haben. Hexan, dem Hexamethylen

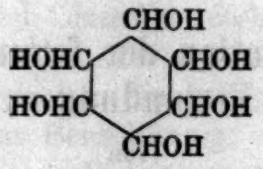


entsprechend, hat folgende Configuration

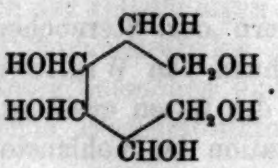


[1]) Organische Chemie, 1. Aufl., S. 277—380; 2. Aufl. S. 390—395.

dem Inosit

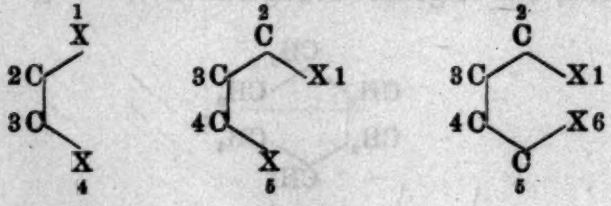



entsprechend, ist die Configuration des Dulcits folgende:



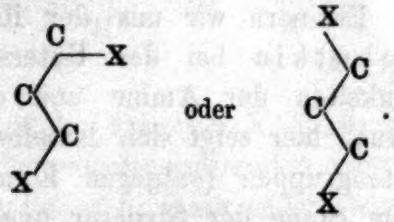

Durch eine solche Vorstellung erklärt sich nach Krafft die Thatsache, dass durch Schliessen der Kette eine Veränderung der Eigenschaften nicht bedingt ist. Krafft führt sogar als Experimentalbeweis seiner Idee die von Perkin bewiesene Leichtigkeit der Umwandlung des Hexamethylenbromids in Hexamethylen an. Mit Krafft's Anschauungen stimmen andere Forscher überein. V. Meyer[1]) nimmt in seinem Lehrbuche von Krafft's Ansichten Kenntniss.

Nehmen wir einfache quantitativ bekannte Eigenschaften und Reactionen, und sehen wir, wie sie Krafft's Vorstellungen entsprechen. Nach allgemein angenommener Meinung kann man in denjenigen Fällen, wo als Endglieder einer Kette Kohlenstoffatome gegenseitig abstossende Gruppen sind, erwarten, dass die Moleküle in keinem Falle eine ringförmige Configuration haben werden, welche die sich gegenseitig abstossenden Gruppen einander nähern, sondern eine andere, welche den Bedingungen des Gleichgewichts mehr entspricht. Die sich gegenseitig abstossenden Gruppen werden am meisten einander genähert sein bei der ringförmigen Configuration:

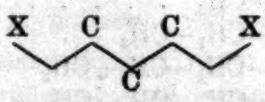



[1]) Lehrbuch der organ. Chemie II, 10.

und gegenseitig weiter entfernt in allen anderen nicht ringförmigen Configurationen:




Dabei ist klar, dass in den ringförmigen Configurationen der gegenseitige Einfluss der X-Gruppen sich mit dem Uebergange von der Stellung 1—4 zu 1—5 und 1—6 vergrössern wird. Was aber den zweiten Fall anbetrifft, so werden sich die X-Gruppen mit dem Abweichen der Molekularconfiguration von der ringförmigen und ihrer Annäherung zur Zickzack-Linie




gegenseitig mehr entfernen. In Folge davon ist zu erwarten, dass mit der Verringerung der Structurnähe die X-Gruppen einen immer geringeren Einfluss zeigen werden. Auf solche Art kommen Krafft's Hypothese und die gewöhnlichen Vorstellungen zu gerade entgegengesetzten Ergebnissen; diese Ergebnisse kann man einer experimentalen Controlle unterwerfen durch Ermittelung der Regelmässigkeit, welche den Einfluss der sich stark gegenseitig abstossenden Gruppen regulirt. Und was zeigt nun das Experiment? Es zeigt sich, dass die einander abstossenden Gruppen um so weniger auf einander wirken, je weiter sie in dem Molekül von einander abstehen.

Dissociationsconstanten:

| | |
|---|---|
| Oxalsäure | ca. 10 |
| Malonsäure | 0,163 |
| Bernsteinsäure | 0,00665 |
| Glutarsäure | 0,00475 |
| Adipinsäure | 0,00371 |
| Pimelinsäure | 0,00348 |
| Korksäure | 0,00293. |

Aber vielleicht stellen die von mir beschriebenen Fälle eine Ausnahme dar, und dort, wo wir mit Gruppen von in-

differenterem Charakter zu thun haben, wird sich Krafft's Hypothese bewähren!

Keineswegs! Erinnern wir uns der Resultate, zu welchen N. Menschutkin bei der Untersuchung der Reactionsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkohole gekommen ist.[1]) Auch hier zeigt sich dasselbe, wie oben. Der Einfluss der Seitengruppen (entgegen Krafft's Hypothese) hängt von der im Sinne der Structur angenommenen Nähe oder Entfernung ab: am meisten wird die Geschwindigkeitsconstante durch die Substituenten am Platze $\alpha$ vermindert; sodann durch den $\beta$-Substituenten, weiter durch $\gamma$ u. s. w.

Die Geschwindigkeitsconstanten der Umsetzung der primären Amine mit Bromallyl zeigen dies:

| | |
|---|---|
| $H_2N-CH_3$ . . . . . | 8302 |
| $H_2N-CH_2-CH_3$ . . . . . | 3807 |
| $H_2N-CH_2-CH_2-CH_3$ . . . . . | 3783 |
| $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . . | 3886 |
| $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 3790 |
| $H_2N-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ . . . | 2985 |
| $H_2N-CH(CH_2-CH_2-CH_3)-CH_2$ . . . | 1189 |

Es ist interessant, dass nach van't Hoff[2]) in der Reihe der Chlorprodukte und nach N. Menschutkin[3]) in der Gruppe der isomeren Verbindungen der gesättigten Reihe der Einfluss der Substituenten auf die Siedepunkte auch der oben erwähnten Regelmässigkeit unterworfen ist.[4])

Beschäftigen wir uns mit der Frage des Einflusses der Substituenten auf den Gang der typischen Reactionen der cyclischen und fetten Verbindungen. Ob wir die freie Rotation der Kohlenstoffatome um die allgemeine Axe oder den Stillstand der Bewegung in einer, aber nicht cyclischen Configuration annehmen, in beiden Fällen können in dem Molekül

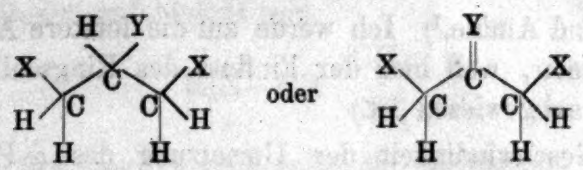
---

[1]) Ber. 30, 2775.

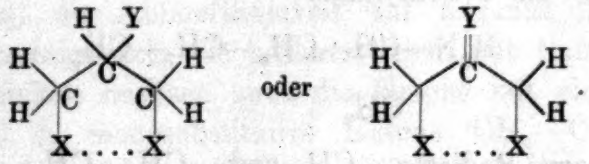
[2]) Ansichten über die organische Chemie II, 28.

[3]) Ber. 30, 2784.

[4]) Diese Regelmässigkeit widerspricht auch Bischoff's dynamischer Hypothese.



die X-Gruppen auf die Function Y Einfluss haben, denn sie können sich in der correspondirenden oder nahe zur correspondirenden Lage befinden. Ganz anders, wenn die X-Gruppen Ringglieder werden; sie entfernen sich von der Einflusssphäre auf Y.



Nach Krafft's Hypothese, welche für die fetten Verbindungen eine cyclische Configuration annimmt, kann es in beiden Fällen keinen Unterschied geben: hier und dort muss ein gleicher Einfluss der X-Gruppen auf die Function Y beobachtet werden.

Die gewöhnlichen Vorstellungen von der Configuration der Moleküle in Verbindung mit V. Meyer's Hypothese von der Ursache der hemmenden Wirkung der Substitution erlauben uns, einen Schritt weiter zu thun. Ohne uns auf die Bestätigung, dass unter den cyclischen Molekülen und denen mit offener Kette ein Unterschied sein muss, zu beschränken, können wir voraussagen, dass die hemmende Wirkung der X-Gruppen auf Y in dem cyclischen Molekül, in dem die X-Gruppen aus der Einflusssphäre auf Y entfernt sind, kleiner sein muss, als in dem offenen. Auf solche Art muss die Reactionsfähigkeit der Function Y in den oben beschriebenen cyclischen Verbindungen höher sein, als in den entsprechenden Verbindungen mit offener Kette.

Obgleich diese Frage ganz neu ist, steht doch das vorhandene Material in Einklang mit den gewöhnlichen Vorstellungen, denn überall, wo man Vergleiche machen kann, zeigt sich, dass die Reactionsfähigkeit in den cyclischen Verbindungen höher ist. Die ersten Thatsachen solcher Art sind von N. Menschutkin entdeckt worden; sie betreffen die cyclischen

Alkohole und Amine.[1]) Ich werde auf die letztere Abhandlung Bezug nehmen, weil hier der Einfluss des Ringschliessens bestimmter nachgewiesen ist.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung des $\alpha$-Pentylamins und des Hexamethylenamins mit Bromallyl vergleichend, findet N. Menschutkin, dass die Ringbildung die Geschwindigkeitsconstante nicht herabsetzt; ich kann hinzufügen, sie erhöht sie sogar von 1189 bis 1309. Diese Erscheinung befindet sich in voller Harmonie mit dem früher entwickelten stereochemischen Grundsatze. Im $\alpha$-Pentylamin

$$H_2N-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$$

haben wir zwei Radicale $-CH_3$ und $-CH_2-CH_2-CH_3$, d. h. $CH_2$ mit dem Substituent $-CH_2-CH_3$, welche auf die Aminfunction Einfluss haben. Indem wir die Kette schliessen, entfernen wir den Substituent $-CH_2-CH_3$ aus der Wirkungssphäre der Amingruppe und erhöhen die Geschwindigkeitsconstante. Noch klarer sieht man die Erhöhung der Aminfunction beim Vergleichen von

$$(CH_3-CH_2)_2>CH-NH_2$$ [2])

mit Hexamethylenamin; hier ist der Uebergang in die cyclische Verbindung mit der Entfernung der zwei Methylgruppen aus der Wirkungssphäre auf die Aminfunction verbunden, deshalb ist auch die Erhöhung der Geschwindigkeitsconstante schärfer ausgedrückt.

| | |
|---|---|
| $\alpha'$-Pentylamin | 672 K. |
| Hexamethylenamin | 1309 K. |

Man durfte erwarten, dass die Reactionsfähigkeit von

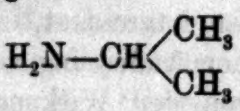
$$H_2N-CH<(CH_2-CH_2)_2>CH_2$$

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 27, 342 und Ber. 31, 1423.

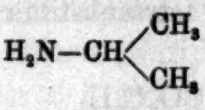
[2]) Menschutkin's Beispiel folgend, nehme ich zum Vergleich statt des noch nicht untersuchten Hexylamins das entsprechende Pentylamin.

nahe der Reactionsfähigkeit von



sein würde und der Versuch zeigt die Richtigkeit.

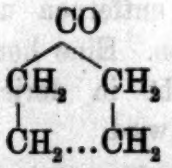
Hexamethylenamin 1309 K.



1257 K.

Vor 3 Jahren richtete ich (in meiner russischen Magisterdissertation) die Aufmerksamkeit auf folgende Erscheinung. Aceton vereinigt sich, wie bekannt, leicht mit Natriumbisulfit. Diese Fähigkeit besitzen auch die Ketone mit einer Methylgruppe, d. h. monosubstituirte Ketone $CH_3—CO—CH_2R$. Kaum werden kohlenstoffhaltige Substituenten auch in das zweite Methyl eingeführt, so dass Ketone der allgemeinen Formel $R—CH_2—CO—CH_2R$ erhalten werden, so vermindert sich oder verschwindet sogar ihre Fähigkeit, mit Natriumbisulfit zusammenzutreten. Diese Fähigkeit aber kann man, gemäss der Theorie wieder erzeugen, wenn man die eingeführten kohlenstoffhaltigen Substituenten in Glieder eines Ringes verwandelt.

Ketone, wie z. B.



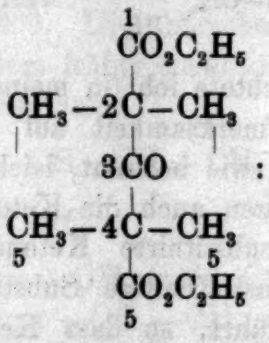
vereinigen sich leicht mit Natriumbisulfit, so Ketopentamethylen, Ketohexamethylen, Suberon[1]), Aceton[2]), Monoketotetrahydronaphtalin[3]), und endlich Diketohexamethylen.[4])

Die stereochemischen Ueberlegungen, welche ich in den vorangehenden Zeilen entwickelt habe, stellen die weitere Entwicklung der Hypothese dar, welche V. Meyer zur Erklärung der hemmenden Wirkung der Substitution dargelegt hat. In

---

[1]) Ann. Chem. 275, 309.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 31, 420 und Ber. 31, 1957.
[3]) Ann. Chem. 288, 115. [4]) Das. 278, 91.

der letzteren Zeit fängt Bischoff an, ähnliche Meinungen auszusprechen.[1]) Es ist interessant, zu bemerken, wie weit dieser Autor von solcher Auffassung vor drei Jahren entfernt war. Meine Arbeit von der Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen des Acetondicarbonsäureesters mittheilend[2]), erklärt Bischoff auf folgende Weise den Mangel der Ketonreactionen bei dem tetrasubstituirten Ester



In den tetrasubstituirten Acetondicarbonsäureestern finden, nach Bischoff, Collisionen statt in den Stellungen 1,1,1:5,5,5, wodurch sich auch der Mangel an Ketonreactionen bei diesen Verbindungen erklärt. Ich glaube, dass auf Grund meiner Auffassung, zu welcher jetzt auch Bischoff gekommen ist, zu behaupten ist, dass die Gruppen 1 und 5 während des Zusammentreffens (Collision) sich aus der Sphäre ihrer Wirkung auf die Keto-Funktion entfernen und also keine hemmende Wirkung ausüben können. Eine hemmende Wirkung natürlich erweisen sie, aber nicht in derjenigen Lage, welche von Bischoff angenommen wird.

Es scheint mir, dass Krafft's Hypothese in keinem Falle nützlich sein kann. Um das Recht zu haben, von der Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen zu sprechen, sind Beweise der ausserordentlich grossen Aehnlichkeit aller ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften nöthig. Ist dem so?

Obwohl Krafft von „überaus grosser Aehnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften“ spricht, bedürfen

---

[1]) Ber. 31, 3030.

[2]) Jahrbuch der Chemie 1895, S. 203 u. 174.

doch seine Worte einer Verbesserung, welche die Resultate völlig vernichtet. Von Bamberger und v. Bayer ist die merkwürdige Aehnlichkeit der alicyclischen und fetten Verbindungen angedeutet worden, aber ihre Hinweise haben nur einen qualitativen Charakter. N. Menschutkin hat gezeigt, dass eben dieselben Reactionen hier und dort nicht ebenso schnell vor sich gehen; in der Litteratur habe ich Andeutungen gefunden, dass manche Reactionen ($NaHSO_3$), welche mit den cyclischen Ketonen leicht vor sich gehen, unmöglich für die entsprechenden fetten Verbindungen sind. Was die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften anbetrifft, so ist Krafft's Behauptung kaum richtig. Um dies zu beweisen, braucht man nur die Beispiele durchzusehen, welche Krafft selbst anführt.

Alles in Allem genommen, bleibt der Unterschied der Configuration von fetten und cyclischen Verbindungen bestehen.

Odessa, Universität.

# Ueber Phenylhydrazoncarbo- und -dicarbodiimine (Anilguanidine und Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase;

von

C. Schall.

Der grösste Theil des Folgenden ist vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit K. Bühler, O. Michaelis, G. Schmidt und A. Daiber ausgeführt.

Bezüglich des zuletzt (dies. Journ. 58, 463) erwähnten gelben Körpers aus Carbodiphenylimid und $\alpha$-Benzoyl-$\beta$-acetylphenylhydrazin scheint bemerkenswerth, dass, nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol, die ausfallenden einheitlich erscheinenden Nadeln so an Menge abnahmen, dass im Cumoldampf getrocknet wurde (auftretende, bei Erkaltung verschwindende Rothfärbung), worauf die Analyse das interessante Resultat des muthmasslichen Vorliegens eines sauerstofffreien Körpers lieferte.

Gefunden: C 81,52, H 5,48, N 13,86 %, zusammen 100,86.

Die Verbindung

$$C_6H_5N(C_7H_5O)N(C_2H_2O)C\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NC_6H_5\end{matrix}$$

abzüglich zweier Wassermoleküle verlangt 81,56 % C, 4,85 % H, 13,59 % N.[1])

Die Wessel'sche Dicarbobase (Ber. 26, 1180) aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Carbodiphenylimid lässt sich vortheilhafter statt wie früher (a. a. O. S. 1181) aus 1 Mol. des Hydrazins und 2 Mol. Diphenylguanidin bei 160°, auch durch Angriff von 1 Grm. genannten Hydrazins auf genügend erhitztes, demnach theilweise dissociirtes Triphenylguanidin (6 Grm.) darstellen. Man erwärmt, bis ca. 2 Grm. Anilin übergegangen, auf möglichst niedrige Temperatur. Heftiges, anhaltendes Schütteln des glasigen Destillirrückstandes mit Aether

[1]) Carbodiphenylimid wirkt übrigens auch wasserabspaltend, z. B. auf Benzsynaldoxim ein.

bringt jenen zur Lösung, aus welcher alsbald Dicarbobase sich abscheidet.[1])

Das a. a. O. S. 1183 erwähnte Spaltungsprodukt der Dicarbobase $C_{20}H_{16}N_4O(C_2H_3O)$ ist schon durch längeres Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid, neben deren Acetylderivat (a. a. O. S. 1182) erhältlich und auch durch alkoholisches Kali entacetylirbar. Seine Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol führte zu weiterer Aufklärung. Nach Ansäuerung mit Salzsäure, Abblasen des Alkohols, Abfiltriren eines schon angeführten, bei 218°—219° schmelzenden Körpers (a. a. O. S. 1185) schied Alkalizusatz das daselbst gleichfalls citirte braune, basische Oel ab.

Nachdem es durch Stehen an der Luft tiefroth geworden, entzog verdünnte Salzsäure demselben anscheinend ein Anilinderivat (neben Anilin a. a. O.) und liess wenig eines rothen Farbstoffs zurück, welcher Reactionen des Rosanilins (schöne rothe Lösungsfarbe in salzsäurehaltigem Alkohol, gelbbraune in concentrirter Salzsäure) zeigte. Die Bildung eines Triphenylmethanfarbstoffs aus dem Spaltungsprodukt der Dicarbobase würde durch eine Umlagerung erklärbar, etwa analog derjenigen des Methylendiphenyldiimids zu Diamidodiphenylmethan (a. a. O. 27, 1807). Denn die Dicarbobase giebt, entsprechend der Möglichkeit von Phenylimidgruppen in gekühlter, schwefelsaurer Lösung mit eiskalter Kaliumnitritsolution, ein dunkelgelbes, flockiges, die Liebermann'sche Reaction zeigendes Dinitrosoderivat, Schmelzp. 112° ca. unter Zersetzung, vergeblich umzukrystallisiren versucht.

| | Berechnet für $C_{32}H_{26}(NO)_2N_6$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,32 | 69,53 % |
| H | 4,70 | 4,91 „ |
| N | 20,21 | 20,11 „ .[2]) |

[1]) Ca 30 % der theoretischen Ausbeute an 1—2 Mal aus Benzol umkrystallisirter Base. Auch substituirte Phenylhydrazine, z. B. p-Tolylhydrazin reagiren analog mit Triphenylguanidin. Nimmt man je 1 Mol. von letzterem und Phenylhydrazin und destillirt nur 1 Mol. Anilin ab (bei 30—50 Mm. Druck, im Bad von 170°—185°), so erhält man auch Anilguanidin.

[2]) Auch die Azoverbindung des Anilguanidins (s. w. u.) liefert in analoger Art ein dunkelviolettes Pulver mit Zahlen für einen Mononitrosokörper,

Für das acetylirte und entacetylirte Spaltungsprodukt der Dicarbobase schienen bisher Constitutionsformeln mit dem Ring

$$\begin{array}{l} :C.N.C_6H_5 \\ | \quad >O \\ :C.N.C_6H_5 \end{array}$$

zulässig (a. a. O. S. 1183 u. 1185). Die erwähnte Bildung eines vermuthlichen Triphenylmethanfarbstoffs spricht aber für Bindung des Ringsauerstoffs an mindestens 1 C-Atom.

Das demnach mögliche Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Spaltungsprodukt wurde durch die Synthese derselben aus Anilguanidin und Phosgen bestätigt. Ersteres (4,9 Grm.) wurde in 200 Ccm. heissen Benzols rasch gelöst und abgekühlt, alsdann mit 10 Ccm. käuflicher (ca. 20 procent.) Solution des letzteren langsam vermischt und unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Nach Abgiessen von einer harzartigen Masse verdunstet, bleibt ein glasartiger, durch Verreiben mit wenig warmem Alkohol krystallinisch werdender Rückstand, welcher, durch mehrmalige Extraction mit heissem Wasser von salzsaurem Anilguanidin möglichst befreit, das Spaltungsprodukt vorstellt. Dasselbe ist noch 1—2 Mal (unter Zugabe eines Kryställchens reiner Substanz) aus Alkohol umzulösen und ward u. a. mittelst der Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 132°) und durch das bei 227° schmelzende Tribromprodukt identificirt. Die Mutterlaugen wurden nicht näher untersucht.

Geht man von den zwei tautomeren Formeln des Anilguanidins aus (Marckwald und Wolff, a. a. O. 25, 3116) $C_6H_5\overset{I}{N}H.\overset{II}{N}H.C(\overset{III}{N}HC_6H_5)(NC_6H_5)$ und $C_6H_5\overset{I}{N}H.N:C(\overset{III}{N}HC_6H_5)_2$,

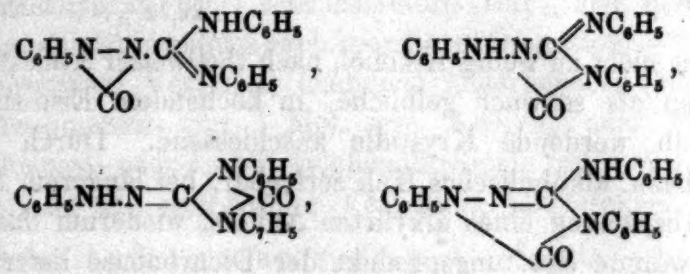
---

$$C_6H_5N{=}N.C\begin{array}{l}\diagup N(NO)C_6H_5 \\ \diagdown NC_6H_5\end{array}.$$

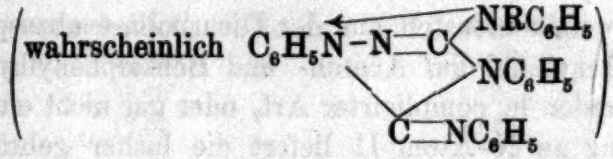
| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,30 | 69,17 u. 68,92 % |
| H | 4,56 | 5,45 % |
| N | 21,28 | 21,21 „ . |

Nach Ber. 9, 463 entsteht noch aus monacetylirter Dicarbobase eine, freilich noch reducirende, die Liebermann'sche Reaction schön gebende, gelbe Substanz.

so sind nach eben erwähnter Bildungsweise 4 Formeln für das Spaltungsprodukt möglich, abgesehen von tautomeren Nebenformen:



Schema 1 kommt kaum in Betracht, die bei 2 und 3 vorauszusehende Anilinabspaltung bei Reduktion mit Zink und Salzsäure konnte ich nicht erhalten, deshalb und wegen der bekannten Stabilität von Fünfringen ist Nr. 4 am wahrscheinlichsten, demnach würde also im Spaltungsprodukt der Dicarbobase das Ketoderivat eines hydrirten Triazols vorliegen.[1]) Dessen früher beschriebene Darstellung durch Spaltung der Dicarbobase mittelst Säureanhydriden muss alsdann unter intermediärer Bildung eines Triazolringes



vor sich gehen (falls ihn die Dicarbobase nicht schon enthält, s. u.). — Die eigenthümlichen Spaltungsbedingungen[2]) wären durch Anlagerung an die $=C=NC_6H_5$-Gruppe erklärbar. Durch eben erwähnten Triazolring (R gleich $CH_3$) ist dann auch im Gegensatz zu früher die Constitution des a. a. O. S. 1190 beschriebenen Methylirungsprodukts der Dicarbobase gegeben. — Statt dessen Jodhydrür erhält man sehr leicht die quaternäre, durch Sodalösung nicht zerlegte Base $[C_{26}H_{20}N_5(CH_3)]CH_3J$, Schmelzp. ca. 263° unter partieller Zersetzung.

---

[1]) Nach S. 441, Anm.[2]), behandelt, entsteht ein gelber, beim Trocknen sich verfärbender, die Liebermann'sche Reaction gebender Körper aus dem Spaltungsprodukt.

[2]) A. a. O. S. 1188—1190.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| C | 59,31 | 60,11 % |
| H | 4,38 | 4,65 „ |
| N | 13,04 | 12,52 „ |
| J | — | 22,72 „. |

Aus nicht zu wenig Alkohol, nach theilweiser Abdestillation desselben als schwach gelbliche, in kochendem Eisessig langsam gelb werdende Krystalle anschiessend. Durch Alkalilauge, bezw. alkoholisches Kali zerlegbar, bei längerem Kochen unter Abspaltung eines alkylirten Anilins, wiederum das mehrfach erwähnte Spaltungsprodukt der Dicarbobase liefernd.

Bei Bildung der letzteren aus Anilguanidin

und Carbodiphenylimid tritt dessen Methankohlenstoffatom höchst wahrscheinlich (a. a. O.) an die N-Atome des Guanidins unter Umwandlung von $=C=NC_6H_5$ in $\equiv CNHC_6H_5$-Gruppen.[1]) Nur an N-Atom I des Anilguanidins (s. o.) dürfte sich Carbodiphenylimid kaum anlagern, da es misslang, Thiocarbanilid oder einen, wie üblich zu entschwefelnden Sulfoharnstoff mittelst Schwefelkohlenstoff aus der Dicarbobase abzuspalten und Carbodiphenylimid auf Aceton- und Benzalphenylhydrazin bei 180° entweder in complicirter Art, oder gar nicht einwirkte. — Anlagerung an N-Atom II liefert die bisher gebrauchte Dicarbobasenformel, welche aber ohne Bindungswechsel nicht zur neu angenommenen Constitution des Spaltungsprodukts führt. — Anlagerung an N-Atom III ergäbe die Möglichkeit eines nicht darstellbaren Azokörpers, daher innere Ringbildung, ev. unter Anilinabspaltung vorauszusetzen wäre, welche letztere zwar bei Derivaten (s. o.), aber bis jetzt noch nicht bei der Dicarbobase selbst nachgewiesen ist.

---

[1]) Da nur 3 H-Atome verfügbar sind, kann die Dicarbobase noch $=C=NC_6H_5$-Complexe enthalten, sie und ihr Monacetylderivat reagiren vielleicht deshalb glatt mit Schwefelkohlenstoff (einstündig bei 170°—180° im Rohr) unter Abspaltung von Phenylsenföl und Bildung eines bei 180° schmelzenden Körpers (bezw. dessen Acetylderivat, Schmelzp. 157°—158°), vielleicht identisch mit der von Wessel (a. a. O.) durch Zusammenschmelzen von Phenylsenföl und Anilguanidin erhaltenen Substanz (Schmelzp. 175°).

Die genannten Möglichkeiten sind indessen im Einklang mit der Bildung an der Luft sich roth färbender Körper bei $1^1/_2$-stündigem Einschluss der Dicarbobase mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (180°) oder Salzsäure (150°), hier bei Zugabe von Ammoniaküberschuss nach beendigter Operation. — Schliesslich scheiterten Versuche, acidylirte Dicarbobasen durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. sym. Acetyl-, oder Benzoyl-, asym. Benzoyl- oder Isobutyrylphenylhydrazin mit 2 Mol. Carbodiphenylimid und nachheriger Verseifung darzustellen.

Phenylhydrazoncarbo-di-p-tolylamin (Anildi-p-tolylguanidin), $C_6H_5NH.N{=}C(NHC_7H_7)_2$ oder $C_6H_5NH.NH.C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, Schmelzp. 168°—170°. Wessel (a. a. O. 21, 2274) beobachtete 138°. Wahrscheinlich liegt ein Versehen vor.[1]) Am besten nach Wessel, aber im $CO_2$- oder Wasserstoffstrom erhältlich (Phenylhydrazinüberschuss bei höherer Temperatur besser zu vermeiden[2]), worauf unter Aether bis zum Weisswerden zerrieben wird. Entsteht auch aus gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Di-p-tolylguanidin bei 160° unter Ammoniakentwicklung: $C_6H_5NH.NH_2 + NH{=}C(NHC_7H_7)_2 = C_{21}H_{22}N_4 + NH_3$.

| | Berechnet für $C_{21}H_{22}N_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,36 | 76,24 % |
| H | 6,60 | 6,89 „ |
| N | 17,04 | 17,07 „. |

Die Base geht sehr leicht in das Azoderivat $C_6H_5N{=}N.C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$ über, Schmelzp. 115°, etwas schon bei der Umkrystallisation in alkoholischer Solution, völlig beim Kochen derselben mit Quecksilberoxyd. Tiefrothe Nädelchen.

| | Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,83 | 76,81 % |
| H | 6,10 | 5,80 „ |
| N | 17,07 | —. |

[1]) Es handelt sich um die hinterlassenen Notizen eines Verblichenen.

[2]) Arbeitet man an der Luft, so erhält man meist ein sehr schwer trennbares Gemisch aus der Base, der Dicarbobase $C_{35}H_{38}N_6$ (s. u.) und dem Azoderivat, Schmelzp. 115° (s. ebenfalls w. u.) mit bedeutender Schmelzpunktserniedrigung. (Näheres Dissertat. G. Schmidt, Uster 1892, A. Diggelmann.)

Monoacetylphenylhydrazon-di-p-tolylguanidin.

Wohl $C_6H_5NH.N(C_2H_3O)C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$. Analog der phenylirten Base (dies. Journ. 58, 463, N. F.) aus gleichen Mol. symm. Monacetylphenylhydrazin und Carbodi-p-tolylimid. Weisse Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 200°. Geht durch alkoholisches Natron bei 150° im Rohr (einstündig), wie a. a. O. erwähnt, in das soeben beschriebene Anil-di-p-tolylguanidin über. Durch die Acetylirung desselben war es bisher nicht gut erhältlich, es tritt dabei (unter Anwendung von Essigsäureanhydrid) leicht Spaltung ein, genau wie bei dem Anildiphenylguanidin.

| | Berechnet für $C_{23}H_{24}N_4O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 74,19 | 74,09 % |
| H | 6,45 | 6,50 „. |

Durch Vermischen mit der berechneten Menge Brom in Eisessig entsteht ein aus diesem anschiessendes, bei 215° schmelzendes Dibromderivat:

| | Berechnet für $C_{23}H_{22}Br_2N_4O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 52,07 | 51,79 u. 51,84 % |
| H | 4,15 | 4,69 u. 4,09 „ |
| Br | 30,19 | 30,06 %. |

Ferner gewinnt man aus Eisessig mit wenig Salpetersäure unter Kühlung ein Gemisch von zwei, durch Alkohol trennbaren Nitroverbindungen. Die schwerer in letzterem lösliche, dunkelrothe, bei 208° schmelzende (unscharf), gab auf ein entacetylirtes Mononitroderivat $C_{21}H_{21}(NO_2)N_4$ stimmende Zahlen:

| | Berechnet für $C_{21}H_{21}N_5O_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,20 | 67,27 % |
| H | 5,60 | 6,16 „ |
| N | 18,66 | 18,85 „. |

Phenylhydrazondicarbo-di-p-tolylamin, $C_{36}H_{36}N_6$.[1])

Am sichersten frei von Anil-di-$\beta$-tolylguanidin und seinem Azoderivat erhältlich, wenn man nach Wessel (a. a. O.), aber mit möglichst reinem Material und namentlich bei kleineren Mengen im $CO_2$- oder Wasserstoffstrom arbeitet. Auch aus 1 Mol. des Hydrazins und 2 Mol. des Diimids direct darstellbar. Die glasig erstarrte Schmelze wird mit Aether bis

[1]) Bezüglich dieser Formel s. folgende Seite.

zu völliger Lösung (unbekümmert um das Ausfallende) heftig und anhaltend geschüttelt, alsdann, event. nach Kühlung, abfiltrirt von den ausgeschiedenen Kryställchen, diese mit Aether gewaschen, nöthigenfalls noch aus wenig Benzol umkrystallisirt. Dadurch erhält man völlig einheitliche Blättchen. Schmelzpunkt 170°—171° (sonst 165°), auf dem Wasserbad nichts abgebend.

| | Berechnet für $C_{36}H_{36}N_6$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 78,26 | 78,36 % |
| H | 6,52 | 6,83 „ |
| N | 15,22 | 15,15 „. |

Bei längerem und höherem Erhitzen für sich (oder $^1/_2$ stündig auf 200° mit verdünnter Salzsäure im Rohr und nachherigem Zusatz von Alkaliüberschuss) zeigt die eintretende Rothfärbung anscheinende Spaltung in Carbodi-p-tolylimid (bezw. dessen Umwandlungsprodukt Di-p-tolylharnstoff) und Anildi-p-tolylguanidin (bezw. dessen Azoderivat) an; $C_{36}H_{36}N_6 = C_{21}H_{22}N_4 + C_{15}H_{14}N_2$.[1])

Schwefelkohlenstoff reagirt wie auf die phenylirte Dicarbobase (S. 444 Anmerk.) unter Bildung von p-Tolylsenföl und eines bei 150°—151° schmelzenden Körpers, welcher auch beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle p-Tolylsenföl und Anildi-p-tolylguanidin bei 190° zu entstehen scheint. — Bezüglich der Constitution der Tolyldicarbobase gelten analoge Erwägungen wie S. 444. — Es ergab dieselbe ferner in siedendem Chloroform ein zu niedriges Mol.-Gewicht[2]), ein höheres in erstarrendem Naphtalin und noch mehr in Benzol (gepulverte und gebeutelte Substanz). Dabei tritt in Lösung keine Färbung auf an der Luft, ebenso wenig in siedendem Alkohol, selbst auf Quecksilberoxydzusatz. Aber man erhält aus diesem Lösungsmittel statt oder neben Blättchen feine verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei Umkrystallisation stetig sinkt, und die alsdann mit den Blättchen berührt, nicht erstarren, was auf eine, noch eingehender zu prüfende Umwandlung oder Spaltung anderer Art als die oben erwähnte

[1]) Die guanidinhaltige Dicarbobase liefert schon bei längerem Stehen in wässrig-alkoholischer Lösung neben Azoderivat (Monocarbobase) Di-p-tolylharnstoff in den letzten Mutterlaugen.

[2]) Schwankungen des Thermometerstandes machten sich zuweilen unliebsam bemerkbar.

deutet. Während die phenylirte Dicarbobase mit Essigsäureanhydrid nur durch fortgesetzte Umkrystallisation aus Alkohol ein Monacetylderivat lieferte, gelang dies bei der Tolyldicarbobase (s. o.) sofort oder nach 1—2maliger Umlösung. Bei 156° schmelzende Nadeln.

| | Berechnet für $C_{30}H_{32}N_6(COCH_3)$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,76 | 76,00, 76,45 % |
| H | 6,40 | 7,02, 6,20 „ |
| N | 14,14 | 13,70, 14,47, 14,33 %. |

Ueberleiten warmer indifferenter Gase bei Stickstoffbestimmung ist zu vermeiden.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

## Berichtigung;

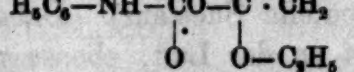
von

**Arthur Michael.**

Regel II in meiner Mittheilung „Ueber einige Gesetze u. s. w." ist durch einige Fehler entstellt und sollte lauten:

Mit der Vermehrung des ungesättigten Zustandes des Kohlenstoffs nimmt die Additionsfähigkeit desselben bedeutend zu; dagegen wird die Reactionsfähigkeit von einem an gesättigten Kohlenstoff gebundenen negativen Atom durch Ungesättigtsein dieses Kohlenstoffs und durch weiteren Zuwachs dieses Zustandes jedesmal stark vermindert, während die Reactionsfähigkeit der damit verbundenen Wasserstoffe vermehrt wird.

Bd. 60, S. 290, Z. 1 v. u. lies statt vermindert: vermehrt.
„ „ S. 297, Fussnote [1]), lies statt Nitrosoalkyl-: Nitrosoalphyl-.
„ „ S. 317, Z. 9 v. u. muss die Constitution durch



ersetzt werden.

„ „ S. 320, Z. 2 v. u. lies statt negative: negativere.
„ „ S. 336, Fussnote [3]) lies: gewisse $\beta$-Lactone.
„ „ S. 346, Z. 11 v. o. lies statt Kohlenstoffen: Kohlenwasserwasserstoffen.
„ „ S. 353, Z. 16 v. o lies statt $H_2$: H.
„ „ S. 369, Z. 19 v. u. lies statt Wasserstoffatome: $\alpha$-Wasserstoffatome.
„ „ S. 370, Z. 2 v. u. lies statt leichtere: schwierigere.
„ „ S. 373, Z. 2 v. o. lies statt Pseudobulyten: Pseudobutylen.
„ „ S. 380, Z. 8 v. o. lies statt leichtere: schwierigere.
„ „ S. 380, Z. 9 v. o. lies statt $\beta$-Säure: $\alpha$-Säure.
„ „ S. 470, Z. 18 v. o. lies statt Benzyl: Benzil.
„ „ S. 484, Fussnote [2]) lies statt sich zuerst: sich nicht zuerst.
„ „ S. 485, Z. 20 v. o. lies statt bevor nicht die Zuversicht: bevor die Zuversicht.

---

# Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## XL. Ueber die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine[1]);

von

**Wilhelm Meves.**

Cyan lagert sich an eine grosse Zahl aromatischer Amine direct an. Die entstehenden Additionsprodukte sind wiederholt untersucht und beschrieben worden, doch ist es bei der Grösse des bearbeiteten Gebietes und bei dem nur allmählich wachsenden Umfange, in dem die einzelnen Amine selbst bekannter wurden und in reinerem Zustande zur Verfügung standen, natürlich, dass der Einzelne stets nur verhältnissmässig wenig Beiträge liefern konnte, und sich die Veröffentlichungen auf eine lange Reihe von Jahren erstrecken.

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amine wurden von A. W. Hofmann ausgeführt und im Jahre 1848 veröffentlicht.[2]) Hofmann stellte fest, dass sich Cyangas direct zu Anilin, Toluidin und Cumidin addirt und untersuchte die entstehenden Produkte, die er als Cyananilin, Cyantoluidin und Cyancumidin bezeichnete. Die Versuche wurden erst im Jahre 1870 von Hofmann und seinen Schülern wieder aufgenommen. Jetzt gelang es Hofmann auch, das bei der Einwirkung von Cyan auf Anilin entstehende Nebenprodukt als Guanidinderivat zu erkennen[3]) und aus dem Diphenylguanidin und dem Triphenylguanidin analoge Additionsprodukte herzustellen.[4]) Ebenfalls auf Hofmann's Anregung wurde die Untersuchung Wittenstein's über Cyanbenzidin ausgeführt[5]), welcher die Darstellung des Cyanbenzylamins durch

---

[1]) Aus des Verf. Inaugural-Dissertation mitgetheilt von E. v. Meyer.

[2]) Ann. Chem. 66, 129; 73, 180.

[3]) Ber. 3, 763.

[4]) Das. 3, 763; R. Soc. Proc. XI, 275; Monatsber. d. Berl. Akad. 1870, 171.

[5]) Das. 3, 723.

Strakosch folgte.[1]) Gleichzeitig mit diesen Forschungen wurden von P. Griess Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amidosäuren und zwar zunächst auf Anthranilsäure angestellt.[2]) Fortgesetzt wurden die Versuche von demselben Forscher im Jahre 1878.[3])

Bei dem Vorhandensein derartig reichhaltiger Ergebnisse ist es natürlich, dass E. Fischer bei seinen eingehenden Untersuchungen über das Phenylhydrazin auch das Verhalten dieses Körpers gegen Cyan in den Kreis seiner Betrachtungen zog und so zu dem Cyanphenylhydrazin[4]) gelangte, welchem später zum Unterschiede von dem inzwischen aufgefundenen Monocyanphenylhydrazin der Name Dicyanphenylhydrazin gegeben wurde. Seine nur vorläufigen Untersuchungen wurden später von Bladin ergänzt und erweitert. Insbesondere gelang es diesem, die Constitution des Dicyanphenylhydrazins mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen.[5]) Bladin stellte auch das dem Dicyanphenylhydrazin homologe Dicyan-p-Tolylhydrazin[6]) her und untersuchte endlich die Einwirkung von Cyan auf o-Diamine.[7])

Eine Reihe von neuen Gesichtspunkten war durch die verschiedenen Arbeiten geschaffen worden, so dass nun verschiedene frühere Untersuchungen zu einer erneuten, erweiternden Bearbeitung einluden. Solche die Anschauungen über die Cyanamine vertiefende und erweiternde Arbeiten sind die von Senf über Cyananilin, Cyanxylidin und Cyanphenylhydrazin[8]), von Bladin, über das Cyan-o- und p-Toluidin[9]), von Tiemann[10]) und Zinkeisen[11]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyananilin und seine Homologen, von Vorländer[12]) über Cyananilin, Cyantoluidin und Cyanbenzylamin als Amidine und endlich von Bamberger und de Guyter über die Constitution von Cyanphenylhydrazin und Dicyanphenylhydrazin.[13])

---

[1]) Ber. 5, 692.
[2]) Das. 2, 415; Zeitschr. f. Chem. [N. F.] III, 533; IV, 389.
[3]) Das. 11, 1085. [4]) Ann. Chem. 190, 138.
[5]) Ber. 18, 1544. [6]) Das. 22, 3116. [7]) Das. 18, 666.
[8]) Dies. Journ. [2] 35, 529.
[9]) Ber. 17, Ref. 47. [10]) Das. 22, 1936.
[11]) Das. 22, 2946. [12]) Das. 24, 804.
[13]) Das. 26, 2394 u. 2981.

Auf Rath des Hrn. Professor von Meyer nahm ich die Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amine wiederum auf, denn eines Theils laden die Cyanamine noch in vielen Beziehungen zu einer weiteren Charakterisirung ein, und andern Theils sind im Laufe der letzten Jahre eine grössere Anzahl von früher weniger bekannten Aminen näher untersucht und insbesondere auf Grund ihrer Verwerthbarkeit in der Technik nach besseren Methoden dargestellt worden und stehen in reicherem Maasse zur Verfügung.

## Allgemeines über die Anordnung der Versuche.

Das Cyan liess ich — wie es seit Hofmann fast immer geschehen ist — direct in gasförmigem Zustande auf die alkoholische Lösung des betreffenden Amins einwirken. Das Entwickeln des Gases geschah nach der schon von Hofmann und von Senf ausschliesslich angewandten Methode mit Cyanquecksilber, denn der Vorschlag von Jacquemin[1]), das Cyan aus Cyankalium mit Hülfe von Kupfervitriol zu entwickeln, ist mit ziemlich grossen Verlusten an Cyan verbunden und eignet sich besonders dann nicht gut, wenn man während einer langen Zeit oft gelegentlich kleine Mengen Cyan braucht. Hier ist die Methode der Entwicklung aus Cyanquecksilber ganz vorzüglich geeignet. Als wesentlich erwies es sich dabei, das Cyan durch Wasser zu waschen, da sonst Polymerisationsprodukte in die Aminlösung gelangen und dieselbe verunreinigen. Das im Entwicklungsrohr zurüchbleibende Paracyan wurde stets einer neuen Beschickung zugemischt und so allmählich mit in Cyan übergeführt.

Das Cyan wird von den alkoholischen Lösungen meist so stark absorbirt, dass man nicht zu befürchten hat, dass viel Cyan entweicht. Dennoch wurde versucht, jeden Verlust dadurch zu vermeiden, dass ein zweites Absorptionsgefäss hinter das erste geschaltet wurde; diese Maassregel erwies sich aber wegen des leichten Zurücksteigens der zweiten Lösung als unzweckmässig.

Die untersuchten Amine wurden fast durchgängig in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Cyangases ausgesetzt.

---

[1]) Ber. 18, Ref. 321; Compt. rend. 100, 1005, 1006.

Die Lösungen wurden, um die Ausscheidung der meist in verdünntem Alkohol schwer löslichen Cyanadditionsprodukte zu befördern, meist mit Wasser verdünnt (nach dem Vorschlag von Senf, dies. Journ. 35, 529). Auf die Reaction selbst ist das ohne merklichen Einfluss und wirkt nur auf die Ausbeute an festem Cyanamin fördernd ein.

## Versuche mit Cyananilin.

Aus Hofmann's Arbeiten über das Cyananilin[1]) geht Folgendes hervor: Cyan wirkt sowohl auf Anilin direct, als auch auf die alkoholische Lösung desselben unter Bildung zweier Produkte ein, von denen das eine sich als das normale Additionsprodukt: $(C_6H_5NH_2)_2(CN)_2$ erwies und demgemäss als Cyananilin bezeichnet wurde. Das andere wurde erst später[2]) als Cyantriphenylguanidin erkannt und als folgender Formel entsprechend zusammengesetzt gefunden: $CN_3H_2(C_6H_5)_3(CN)_2$.

Hofmann selbst hat das Cyananilin besonders durch Darstellung von Salzen und durch Untersuchung des Verhaltens gegen Alkalien und Säuren charakterisirt. Die Salze sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich. Gegen Alkalien ist das Cyananilin beständig, nicht aber gegen Säuren. Verdünnte Säuren liefern Ammoniak, Anilin, Oxamid und Oxanilid. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Ammoniak und Sulfanilsäure. Man sieht daraus, dass Säuren im Allgemeinen auf Herstellnng der einfacheren Basen Anilin und Ammoniak und Bildung von Oxalsäure hinwirken. Die Zwischenprodukte dieser Reaction sind je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger guter Ausbeute erhältlich. Senf[3]) erhielt Oxanilid auch mit salpetriger Säure in verdünnt essigsaurer Lösung neben Dinitrophenol.

Die Frage nach der Constitution des Cyananilins war von Hofmann noch nicht berührt worden. Senf beantwortete sie durch Darstellung des Cyananilins aus Anilin und dem von Pinner aufgefundenen Oximidoäther. Diese Bildung verläuft augenscheinlich nach der Gleichung:

---

[1]) Ann. Chem. 66, 129. [2]) Ber. 3, 463.
[3]) Dies. Journ. [2] 35, 513.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH_2 \\ C_6H_5NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5OCNH \\ C_2H_5OCNH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5NH-C=NH \\ C_6H_5NH-C=NH \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{array}.$$

Zur weiteren Bestätigung dieser Constitutionsformel wurde die Einwirkung von Säureresten, wie sie Acetylchlorid und Benzoylchlorid enthalten, untersucht. Ich hoffte dabei, Derivate der Anilide zu erhalten, die geeignet wären, die chemische Natur des Cyananilins näher aufzuklären.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyananilin.

Senf hatte schon versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Derivate zu erhalten, war aber zu keinem befriedigenden Ergebniss gelangt und hatte nur Produkte erhalten, die „zur Untersuchung nicht einluden".

Bei einer erneuten Vornahme der Versuche wurde an Stelle von Essigsäureanhydrid Acetylchlorid angewendet und folgende Versuchsanordnung getroffen: Cyananilin wurde in Pyridin gelöst und vorsichtig unter Rühren Acetylchlorid zugetropft. Die vorher schwach gelb gefärbte Lösung wurde sofort tief dunkelviolett und das Ende der Reaction durch heftiges Zischen und Knacken beim Eintragen von neuem Acetylchlorid gekennzeichnet. Die violette Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein violetter flockiger Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltrirt und in Aether gelöst; meist blieb ein Theil unlöslich. Dieser bestand, wie aus dem voraussichtlichen Reactionsverlauf zu schliessen war, aus einem chlorwasserstoffsauren Salz des entstandenen Körpers. Thatsächlich ging er auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak sofort in die ätherische Lösung über. Diese war schön violettroth gefärbt und wurde, nachdem sie abgehoben war, filtrirt und verdunsten gelassen. Die in Krusten abgeschiedene Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol gereinigt. Sie ist sehr leicht zersetzlich, wenigstens in Lösungen und in nicht ganz reinem Zustande. Aus demselben Grunde konnten zu ihrer Darstellung stets nur kleine Ansätze gemacht werden. Wurde mit grösseren Mengen als ungefähr 1 Grm. Cyananilin gearbeitet, so misslang die Darstellung wiederholt. Die krystallisirte Verbindung ist haltbarer; doch auch hier waren nach ungefähr einem halben Jahr die vorher schön violetten

Krystalle dunkler geworden. Vielleicht erklärt es sich aus dieser Zersetzlichkeit, dass es schwer war, die Analysen zu guter Uebereinstimmung zu bringen.

Die Verbindung hat basischen Charakter und bildet mit Säuren Salze. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°—207°. In absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich, schwerer in verdünntem Alkohol und gar nicht in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zunächst mit violetter Farbe; dieselbe geht beim Erwärmen in Braun und schliesslich in ein lichtes Gelb über, und in der Lösung kann man durch Neutralisiren mit Natronlauge, Eindampfen und Kakodylreaction das Vorhandensein von Essigsäure nachweisen.

Diese Substanz wurde analysirt und ergab hierbei folgende Werthe:

0,1004 Grm. ergaben bei 745 Mm. Barometerstand und 13° Temperatur 18,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 21,65 % N.

1. 0,1393 Grm. ergaben 0,3355 Grm. Kohlensäure und 0,0752 Grm. Wasser, entsprechend 69,61 % C und 5,93 % H.

2. 0,1172 Grm. ergaben 0,3003 Grm. Kohlensäure und 0,0636 Grm. Wasser, entsprechend 69,88 % C und 6,03 % H.

Diese Werthe stimmen auf die Zusammensetzung:

$$C_{30}H_{30}N_8O.$$

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 69,49 | 69,61 | 69,88 % |
| H | 5,79 | 5,93 | 6,03 „ |
| N | 21,62 | 21,65 | — . |

Aus den Analysen ergiebt sich, dass das Acetylchlorid auf Cyananilin nicht unter Bildung einer einfachen Acetylverbindung reagirt, sondern dass an der Reaction ein zweites Molekül Cyananilin Theil nimmt. Vielleicht verläuft der Vorgang in zwei Phasen:

I. $C_{14}H_{14}N_4 + CH_3COCl = C_{14}H_{13}N_4(CO\text{-}CH_3) + HCl.$

II. $C_{14}H_{13}N_4(COCH_3) + C_{14}H_{14}N_4 = C_{30}H_{30}N_8O.$

Die Constitution der Verbindung aufzuklären, dürfte sehr schwierig sein, und man kann sie demgemäss nur als Acetylderivat des Cyananilins bezeichnen.

### Untersuchung des chlorwasserstoffsauren Salzes.

Dasselbe wurde durch Eintropfenlassen von Salzsäure in die ätherische Lösung des freien Acetylkörpers erhalten. Es fiel als dunkler amorpher Niederschlag aus, der schwachen Kupferglanz besass. Es wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und analysirt.

Das Salz wurde längere Zeit mit Ammoniak digerirt, die entstandene Lösung von Chlorammon angesäuert und das Chlor wie üblich bestimmt.

0,1382 Grm. ergaben 0,0659 Grm. Chlorsilber, entsprechend 11,79 % Cl.

Dieser Werth stimmt nahezu auf die Zusammensetzung:

$$C_{30}H_{28}N_6O, 2HCl.$$

Diese Formel würde 12,01 % Cl erfordern.

Wie erwähnt, besitzt das chlorwasserstoffsaure Salz einen in amorphem Zustand zwar schwachen Kupferglanz, doch wurde es bei einem Versuche zufällig aus Eisessig in kleiner Menge in krystallinischer Form erhalten. Es besass dann einen ausgesprochen grünlichen Messingglanz wie viele Farbstoffe. Seine farbstoffartige Natur zeigt der Körper ausserdem in folgenden Eigenschaften:

Er besitzt sowohl ein starkes Färbevermögen für seine Lösungen, als auch — allerdings in schwächerem Maasse — für die Faser. Dieses Färbevermögen wird natürlich stark durch die geringe Beständigkeit beeinträchtigt. Durch Reduktion mit Eisenfeile in essigsaurer Lösung verschwindet die violette Farbe, erscheint aber schon an der Luft wieder.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyananilin.

Wie beim Versuch mit Acetylchlorid wurde das Cyananilin in Pyridin gelöst, Benzoylchlorid zutropfen gelassen und das Reactionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Es durfte auf 1 Grm. Cyananilin nur 1 Grm. Benzoylchlorid verwendet werden, sonst fiel mit Wasser ein schmieriges und schwer zu reinigendes Produkt aus. Die Ausbeute war stets sehr schlecht; es wurde in der Wärme und in der Kälte gearbeitet, und der Verlauf der Reaction durch Condensationsmittel zu beeinflussen gesucht, doch erwiesen sich diese Abänderungen theils als zwecklos, theils wurde durch sie ein unreines, schon zersetztes Produkt erhalten. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde

abfiltrirt, getrocknet und ihm durch Aether der neu entstandene Körper entzogen, während unverändertes Cyananilin zurückblieb. Durch Verdunstenlassen der rothen ätherischen Lösung wurde die Verbindung in Krystallkrusten abgeschieden erhalten. Sie wurde durch nochmaliges Behandeln mit Aether von den letzten Spuren Cyananilin getrennt und schliesslich aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Die ganz reine Verbindung bildet ausserordentlich feine rothe Nadeln, die auf den Krystallflächen schwach grünlichen Glanz zeigen und die Neigung haben, ausserordentlich leichte filzige Massen zu bilden.

Analysen:

1. 0,1593 Grm. ergaben bei 758 Mm. Barometerstand und 12° Temp. 23,1 Ccm. Stickstoff, entsprechend 17,17 % N.

2. 0,1541 Grm. ergaben bei 763 Mm. Barometerstand und 12° Temp. 23,0 Ccm. Stickstoff, entsprechend 17,77 % N.

0,1921 Grm. ergaben 0,5493 Grm. Kohlensäure und 0,0959 Grm Wasser, entsprechend 77,99 % C und 5,54 % H.

Die Analysen zeigen, dass es sich hier um eine sauerstofffreie Verbindung — wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_4$ — handelt.

| | Theorie: | Analysen: | |
|---|---|---|---|
| C | 77,77 | 77,99 | — |
| H | 4,94 | 5,54 | — |
| N | 17,29 | 17,17 | 17,77 %. |

Die Reaction verläuft demnach beim Benzoylchlorid wesentlich anders als beim Acetylchlorid. Man kann auch hier zur besseren Veranschaulichung des Vorganges die Annahme machen, dass er in zwei Phasen verläuft:

I. Cyananilin bildet mit Benzoylchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Benzoylcyananilin:

$$C_{14}H_{14}N_4 + C_6H_5COCl = C_{14}H_{13}N_4-(COC_6H_5) + HCl.$$

II. Es findet in dem Benzoylcyananilin eine innere Condensation statt:

$$C_{14}H_{13}N_4(COC_6H_5) = C_{14}H_{11}N_4{\equiv}C-C_6H_5 + H_2O.$$

Die Verbindung löst sich in Aether, Benzol, Eisessig, Pyridin, Aceton leicht, etwas schwerer in Alkohol, aus dem sie sich umkrystallisiren lässt, und ist unlöslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 192°—193°. Mineralsäuren zersetzen sie unter Bildung einer schmierigen Masse.[1])

Auch diese Verbindung hat Farbstoffcharakter, was sich aus dem Färbevermögen, dem metallischen Glanz auf den Krystallflächen und der Bildung einer Leukoverbindung ergiebt.

Auch in diesem Falle lässt sich die Frage nach der Constitution nicht beantworten, und es kann höchstens auf Grund der Eigenschaften des Produktes auf diese oder jene Zusammensetzung mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

Der Versuch mit Benzoylchlorid erhält noch einiges besondere Interesse durch eine ähnliche Untersuchung von Bladin[2]), welche zugleich geeignet ist, einen Fingerzeig für die Constitution der Benzoylverbindung zu geben. Bladin liess nämlich auf das von Fischer[3]) gefundene Dicyanphenylhydrazin Essigsäureanhydrid einwirken und erhielt bei dieser Gelegenheit zunächst eine Acetylverbindung, die sich aber sofort weiter unter Wasserabspaltung in eine Anhydroverbindung umsetzte, also ganz ähnliche Erscheinungen zeigte, wie die aus Benzoylchlorid und Cyananilin gewonnene Verbindung. Das Dicyanphenylhydrazin Fischer's besitzt nun jedenfalls nicht die von Fischer aus der Constitution des analogen Cyananilins gefolgerte, aber von ihm selbst als zweifelhaft anerkannte Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-NH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ NH{=}C-C{=}NH \end{array},$$

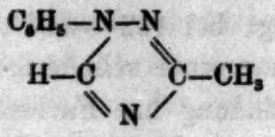
sondern die von Bladin aus der Umwandelbarkeit des Dicyanphenylhydrazins in Phenylmethyltriazol:

---

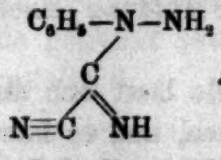
[1]) Hierin liegt gewissermaassen eine Erklärung dafür, dass bei Herstellung der Verbindung stets nur eine gewisse Ausbeute an rothem Produkt erhalten wird, während ein geringer Ueberschuss an Benzoylchlorid Zersetzung bewirkt. Die bei der Reaction abgespaltene Salzsäure bleibt, solange sie nicht gegenüber den anderen Produkten in grösserem Ueberschuss auftritt, unschädlich; sobald sie aber einen gewissen Procentsatz übersteigt, zersetzt sie das Benzoylderivat in der angedeuteten Weise.

[2]) Ber. 18, 1544.

[3]) Ann. Chem. 190, 138.

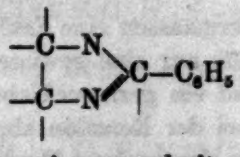


gefolgerte Constitution:



Die Zwischenstufe bei dieser durch Essigsäureanhydrid und nachherige Behandlung mit alkoholischem Kali vom Dicyanphenylhydrazin zum Phenylmethyltriazol bewirkten Umwandlung ist die oben erwähnte Acetylanhydroverbindung, und dieser kommt die Formel zu:

Unter der Voraussetzung, dass beim Benzoylderivat des Cyananilins ähnliche Verhältnisse obwalten, kommt man zu folgender Vorstellung: Die Bildung der Anhydroverbindung erfolgt höchst wahrscheinlich ebenfalls unter Ringbildung; auch die Farbstoffnatur weist darauf hin. Nun ist es doch ziemlich unwahrscheinlich, dass das Carboxylkohlenstoffatom des Benzoësäurerestes $C_6H_5—C\lessdot$ mit allen drei Affinitäten an verschiedenen Atomen Bindung sucht, man muss daher annehmen, dass ein Atom im Cyananilin zwei verfügbare Wasserstoffatome enthält, dass also die in der Senf'schen Formel des Cyananilins angenommenen Imidgruppen zum Theil durch Amidgruppen zu ersetzen sind. Es würde sich dann die Anhydroverbindung vielleicht den Imidazolderivaten nähern und die ringförmige Atomgruppirung:



aufweisen. Gegen die Anwesenheit von Amidgruppen im Cyananilin sprechen, wie im weiteren Verlaufe der Untersuchung gezeigt werden wird, eine ganze Reihe von Thatsachen.

### Einwirkung von Orthoameisensenäther auf Cyananilin.

Orthoameisenäther ist nach Walther[1]) ziemlich leicht befähigt, beim Erwärmen mit primären aromatischen Aminen unter Bildung von Amidinderivaten zu reagiren. Man kann daher diese Reaction verwenden, um einen Anhalt für die An- oder Abwesenheit von Amidgruppen zu haben. Cyananilin löst sich beim Erwärmen mit Orthoameisenäther zwar in demselben auf, wird aber auch nach längerem Kochen der Lösung gar nicht angegriffen und fällt beim Erkalten unverändert ohne eine Spur von Nebenprodukt wieder aus. Dieses Verhalten spricht also entschieden gegen das Vorhandensein von $NH_2$-Gruppen.

### Cyananilin aus Anilin und Rubeanwasserstoff.

Durch Entschweflung von Rubeanwasserstoff bei Gegenwart von Anilin konnte nach folgender Gleichung Cyananilin entstehen:

$$\begin{matrix} C(NH)SH \\ | \\ C(NH)SH \end{matrix} + \begin{matrix} H.NHC_6H_5 \\ \\ H.NHC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C(NH)NHC_6H_5 \\ | \\ C(NH)NHC_6H_5 \end{matrix}.$$

Die hier angegebene Formel des Rubeanwasserstoffes ist nicht die allgemein übliche:

$$\begin{matrix} CS(NH_2) \\ | \\ CS(NH_2) \end{matrix};$$

doch ist es nach Wollner[2]) wahrscheinlich, dass der Rubeanwasserstoff auch nach der zuerst angegebenen Formel reagirt.

Der Gedanke, auf dem oben angegebenen Wege das Cyananilin zu gewinnen, schien um so berechtigter, als Ephraim[3]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Rubeanwasserstoff das Oxalendiamidoxim erhalten hatte, eine Verbindung, die gleichfalls mit dem Cyananilin in nahem Zusammenhang steht.

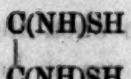
Der beabsichtigte Versuch war schon ohne Erfolg von Wollner[4]) bei seinen Arbeiten über den Rubeanwasserstoff gemacht worden. Ich nahm den Versuch dennoch wieder auf,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 472, sowie 52, 429.
[2]) Das. 29, 129.
[3]) Ber. 22, 2306. [4]) A. a. O.

da es ja unterdessen gelungen war, das etwa entstandene Cyananilin auf Grund besserer Methoden zu erkennen. Besonders eignen sich hierzu die charakteristischen Roth- und Violettfärbungen mit Benzoyl- und Acetylchlorid in Pyridinlösung. Anilin wurde mit einem Ueberschuss von Rubeanwasserstoff und Quecksilberoxyd in absolutem Alkohol $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht; es fand hierbei thatsächlich Entschweflung statt. Der Rückstand des Filtrates wurde, um ihn von etwa vorhandenen Rubeanwasserstoff zu trennen, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der flockige Niederschlag wurde abfiltrirt und getrocknet. Zur Prüfung auf Cyananilin wurde er in Pyridin gelöst und je eine Probe mit Benzoylchlorid und mit Acetylchlorid versetzt. In der That traten die rothen und violetten Färbungen auf, es war also zweifelsohne Cyananilin entstanden. Das wurde ausserdem durch den Schmelzpunkt der allerdings nicht ganz reinen Substanz bestätigt. Derselbe lag bei 205° bis 210°. Ausserdem wurden noch Proben des Produktes unter dem Mikroskop aus Alkohol krystallisirt. Die Krystalle zeigten ganz die für das Cyananilin charakteristische Abscheidungsweise in flachen Prismen oder Rauten.

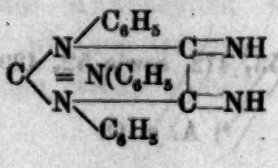
Das Resultat dieses Versuches ist entsprechend den schwankenden Ansichten über die Constitution des Rubeanwasserstoffes weniger geeignet, einen neuen Beweis für die Zusammensetzung des Cyananilins zu geben, als vielmehr eine Bestätigung dafür, dass der Rubeanwasserstoff in der That sehr geneigt ist, nach der Formel:




zu reagiren.

## Cyantriphenylguanidin.

Dem als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyananilins erhaltenen Cyantriphenylguanidin wurde von Hofmann die Formel:



beigelegt, die jedoch auch einem Isomeren, dem von Hofmann durch Einwirkung von Cyan auf Triphenylguanidin erhaltenen Cyantriphenylguanidin, zukommen kann. Letzteres unterscheidet sich von dem aus Anilin gewonnenen in folgenden wesentlichen Punkten: Das aus Triphenylguanidin erhaltene Produkt giebt mit Salzsäure nur vorübergehend ein Salz, welches sofort in Chlorammon und Oxalyltriphenylguanidin und im weiteren Verlauf in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure übergeht. Der aus Anilin erhaltene Körper hingegen giebt mit Salzsäure ein rothes, gut isolirbares Salz und bildet mit concentrirter Salzsäure salzsaures Anilin, Ammoniak und Diphenylparabansäure, welche weiter in Ammoniak, Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt. Das Zwischenprodukt, die Diphenylparabensäure, liess sich durch längeres Erhitzen des Cyantriphenylguanidins mit verdünntem Alkohol erhalten.

Hofmann macht über die relative Ausbeute an Cyananilin und Cyantriphenylguanidin nur sehr kurze Mittheilungen und sagt nur, dass man aus der mit Cyan gesättigten Anilinlösung zunächst viel Cyananilin und erst im weiteren Verlaufe mehr Cyantriphenylguanidin erhält. Ich war gezwungen, zu meinen Versuchen grössere Mengen Cyananilin herzustellen, und es kam mir, da das Guanidinderivat zunächst von geringerem Interesse war, hauptsächlich darauf an, eine möglichst gute Ausbeute an Cyananilin zu haben. Ich stellte daher verschiedene Versuche in dieser Richtung an. Zunächst liess ich Cyan in grossem Ueberschuss auf Anilin wirken, indem Anilin in eine gesättigte Lösung von Cyan in absolutem Alkohol getröpfelt wurde. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle von Cyananilin aus, während von dem Guanidinderivat verhältnissmässig nur geringe Mengen entstanden, die natürlich in Lösung blieben und nicht ausfielen. Die Ausbeute war zwar keine so gute, dass es sich empfohlen hätte, das Cyananilin auf diesem Wege darzustellen, aber es wurde durch den Versuch bewiesen, dass ein Ueberschuss von Cyan die Bildung von Cyananilin gegenüber der von Cyantriphenylguanidin befördert. Demgemäss leitete ich nun Cyan in ziemlich schnellem Strom und ziemlich lange durch die alkoholische Anilinlösung, und es gelang auf diese Weise in der That, das Cyananilin in relativ guter Ausbeute zu erhalten, während Cyantriphenyl-

guanidin nur in geringer Menge auftrat, auch stark mit harzigen Nebenprodukten verunreinigt war.

Diese und andere Versuche weisen wohl darauf hin, dass Cyantriphenylguanidin aus zuvor gebildetem Cyananilin entstehe, doch ist der einwandfreie Beweis nicht geliefert.

### Einwirkung von Cyan auf o- und p-Toluidin.

Hofmann[1]) untersuchte ein noch nicht ganz reines Toluidin, fand aber, dass bei der Einwirkung von Cyan dieselben Erscheinungen zu beobachten waren, wie beim Anilin. Zu demselben Resultate kam Bladin[2]), welcher besonders die Paraverbindung näher untersuchte und bei ihrer Darstellung auch das dem Cyantriphenylguanidin analoge $\beta$-Dicyan-tri-p-tolylguanidin erhielt.

Im Anschluss an diese Versuche schien es interessant, auch das Verhalten der Cyantoluidine gegen Acetylchlorid zu untersuchen, um insbesondere nachzuweisen, ob die so oft beobachteten Verschiedenheiten von Ortho- und Paraverbindungen vielleicht im Verhalten der beiden Cyanamine gegen Säurechloride zum Ausdruck kommen.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyan-o- und p-Toluidin.

Es wurde ganz so gearbeitet wie beim Cyananilin, und sowohl bei der Ortho- wie bei der Paraverbindung in Aussehen und Verhalten ganz analoge Produkte erhalten wie beim Cyananilin, nur trat beim Umkrystallisiren aus Alkohol noch leichter Zersetzung ein.

Analysirt wurde wegen der Zersetzlichkeit der freien Base das chlorwasserstoffsaure Acetylderivat des Cyan-o-Toluidins. Dasselbe wurde aus der ätherischen Lösung der freien Verbindung durch Schütteln mit wässriger Salzsäure ausgefällt und besass ganz das Aussehen des salzsauren Acetyl-Cyananilins.

0,1585 Grm. gaben 0,0680 Grm. AgCl, entsprechend 10,61 % Cl.

0,1016 Grm. ergaben bei 750 Mm. Barometerstand und 18° Temp. 15,5 Ccm. Gas, entsprechend 17,39 % N.

---

[1]) Ann. Chem. 66, 129.

[2]) Ber. 17, Ref. 47.

Zusammenstellung:

| | Theorie: | Analyse: |
|---|---|---|
| N | 17,31 | 17,39 % |
| Cl | 10,97 | 10,61 „ . |

Das Acetylderivat des Cyan-o-Toluidins ist demnach analog zusammengesetzt, wie das des Cyananilins, und hat die Formel: $C_{34}H_{38}N_8O$, das chlorwasserstoffsaure Salz ist: $C_{34}H_{38}N_8O$, $2HCl$.

## Einwirkung von Cyan auf p-Anisidin.

p-Anisidin wurde in Alkohol gelöst und wenig Wasser zugegeben. In diese Lösung wurde ein kräftiger Strom von Cyan geleitet. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann dunkelbraun und schliesslich fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich nach längerem Stehen im geschlossenen Gefäss noch bedeutend vermehrte.

Dieser erste Versuch wurde im Reagensglas vorgenommen. Da das Reactionsprodukt in verhältnissmässig guter Ausbeute ausfiel, wurde ein zweiter Versuch angesetzt, bei dem von mehr Anisidin ausgegangen wurde. Dieser führte zu keinem so guten Resultat, denn es fiel verhältnissmässig viel weniger aus. Da sich dieselben Erscheinungen bei dem noch zu erwähnenden Phenetidin wiederholten, so wurden die Produkte nach und nach in Mengen von 1—2 Grm. gewonnen.

Das erhaltene Produkt erwies sich als ein Gemisch zweier Substanzen, und da sein Aussehen darauf schliessen liess, dass hier ganz analoge Verhältnisse obwalteten wie bei dem Anilin und den Toluidinen, so wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie es Hofmann bei diesen Körpern beschreibt. Das Gemenge wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei ein Theil sich löste, der andere sich intensiv roth färbte. Die schwefelsaure Lösung wurde nach dem Filtriren mit Ammoniak versetzt, wobei sich ein weisser flockiger Körper abschied, der mit Wasser gewaschen und aus starkem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das beim Behandeln mit Schwefelsäure zurückgebliebene rothe Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser wiederholt gewaschen, dann durch Behandeln mit Ammoniak

in die ursprüngliche gelbe Verbindung zurückverwandelt und schliesslich aus ca. 60 procent. Alkohol umkrystallisirt.

a) Das weisse Produkt krystallisirt aus Alkohol in prächtig silberglänzenden Blättchen. Dieselben zeigen ausserordentlich grosse Neigung, sich beim Absaugen der Mutterlauge in festen Schichten auf dem Filter aufeinander zu legen, und gleichen in ihrem Aussehen ganz dem Cyananilin.

Der gereinigte und getrocknete Körper wurde analysirt und gab hierbei folgende Resultate:

0,0892 Grm. gaben bei 13° Temp. und 748 Mm. Barometerstand 14,2 Ccm. Stickstoff, entsprechend 18,51 % N, während das Cyananisidin, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, einen Gehalt von 18,79 % N hat.

Die Constitutionsformel des Körpers ist also:

$$C_6H_4(OCH_3)-NH-C=NH$$
$$\quad\quad\quad

Die Stickstoffbestimmung erwies, dass das Produkt analog dem aus Anilin gewonnenen Cyantriphenylguanidin zusammengesetzt ist.

0,1488 Grm. ergaben 21 Ccm. Stickstoff bei 13° Temp. und 747 Mm. Barometerstand, das entspricht 16,37 % N.

Die Formel des Körpers ist demnach: $C_{24}H_{23}N_5O_3$. Sie erfordert einen Gehalt von 16,32 % N.

Die Verbindung schmilzt bei 154° unter Aufschäumen; sie löst sich in Aether, heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Pyridin leicht, in Eisessig und Essigsäure leicht unter Salzbildung und starker Rothfärbung, in kaltem Alkohol und Benzol schwerer und in Petroläther und Ligroïn so gut wie gar nicht.

Die Verbindung ist sehr stark basischer Natur und bildet nicht nur mit Mineralsäuren schwer lösliche, stark roth gefärbte Salze, sondern auch mit organischen Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Sie übertrifft in ihrer Basicität noch bei weitem das aus Anilin erhaltene Cyantriphenylguanidin, dem sie sonst in so vieler Beziehung analog ist.

## Einwirkung von Cyan auf o-Anisidin.

Es wurde ganz so gearbeitet wie beim p-Anisidin, und es entstand auch hier ein Gemisch von zwei Körpern, welches sich jedoch von dem beim p-Anisidin erhaltenen dadurch unterschied, dass es ein mehr seideartig-stengliches Aussehen hatte, während dieses mehr krystallinisch-körnig ist. Es liegt das daran, dass der aus p-Anisidin erhaltene weisse Körper breite tafelförmige Kryställchen bildet, während der weisse o-Körper in länglichen Prismen krystallisirt. Die Trennung und Reinigung beider Verbindungen erfolgte ganz wie beim p-Anisidin.

## Cyan-o-Anisidin.

0,0789 Grm. gaben bei 15° Temp. und 760 Mm. Barometerstand 12,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 19,00 % N.

Das Resultat entspricht der erwarteten Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4O_2$, welche einen Gehalt von 18,79 % N fordert.

Das weisse Produkt ist also Cyan-o-Anisidin. Auch in seinen Eigenschaften und seiner Löslichkeit gleicht es ganz

dem Cyan-p-Anisidin. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 205° und 207°.

Untersucht wurde das chlorwasserstoffsaure Salz, welches ganz in derselben Weise hergestellt wurde, wie das entsprechende Salz des Cyan-p-Anisidins.

0,1308 Grm. gaben 0,1052 Grm. AgCl, entsprechend 19,75 % Cl. Die Formel: $C_{16}H_{18}N_4O_2$, 2HCl fordert 19,67 % Cl.

Das gelbe Produkt wurde neben dem Cyan-o-Anisidin nur in sehr geringer Menge erhalten, auch in der Mutterlauge blieb — abgesehen von schmierigen Produkten — nur sehr wenig zurück. Es scheint also hierin eine Verschiedenheit zwischen dem Verhalten von o- und p-Anisidin gegenüber Cyan vorzuliegen. Da die Ausbeute so gering war, konnte das Produkt nur qualitativ untersucht werden, doch weisen alle Eigenschaften darauf hin, dass es analog dem aus p-Anisidin erhaltenen Körper zusammengesetzt ist und demnach die Formel $C_{24}H_{23}N_5O_3$ hat. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Es bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure rothe, schwer lösliche Salze. Die Löslichkeit ist ganz dieselbe wie beim p-Anisinprodukt.

## Einwirkung von Cyan auf p-Phenetidin.

Salzsaures Phenetidin wurde, fein zerrieben, mit einer ungefähr äquivalenten Menge einer Lösung von festem Aetzkali in absolutem Alkohol einige Zeit geschüttelt. Die freie Base ging hierbei in Lösung, während das Chlorkalium ausfiel und abfiltrirt wurde. Durch die alkoholische Lösung wurde noch kurze Zeit Kohlensäure geleitet, um etwa vorhandenes freies Alkali auszufällen. Die Lösung wurde schliesslich mit etwas Wasser versetzt und, wie bei den Anisidinen beschrieben wurde, der Einwirkung von Cyan ausgesetzt. Es traten ganz die gleichen Erscheinungen ein, wie beim p-Anisidin.

0,1026 Grm. ergaben bei 17° Temp. und 756 Mm. Barometerstand 15,4 Ccm. Stickstoff, entsprechend 17,32 % N.

Die Formel des Cyanphenetidins

$$C_6H_4(OC_2H_5)-NH-C{=}NH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$C_6H_4(OC_2H_5)-NH-C{=}NH$$

fordert 17,18 % N.

Das Cyanphenetidin gleicht im Verhalten ganz dem Cyan-p-Anisidin. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°—210°.

Die gelbe Verbindung ist analog dem beim p-Anisidin erhaltenen Guanidinderivat zusammengesetzt, schmilzt bei 139° bis 141°.

0,1520 Grm. ergaben bei 754 Mm. Barometerstand und 16° Temp. 19,9 Ccm., entsprechend 15,14 % N.

0,1914 Grm. ergaben 0,4799 Grm. $CO_2$ und 0,1161 Grm. $H_2O$, entsprechend 68,38 % C und 6,74 % H.

Das Produkt hat also die Zusammensetzung: $C_{27}H_{29}N_5O_3$.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,79 | 68,38 % |
| H | 6,15 | 6,74 „ |
| N | 14,86 | 15,14 „. |

Von den Salzen wurde zunächst das essigsaure untersucht. Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen der Verbindung in siedendem Eisessig und Erkaltenlassen unter Zusatz von ganz wenig Wasser. Der von der Essigsäure durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether befreite Niederschlag wurde über Aetznatron getrocknet.

0,1103 Grm. gaben bei 16° Temp. und 760 Mm. Barometerstand 12,5 Ccm. N, entsprechend 13,21 % Stickstoff.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$C_{27}H_{29}N_5O_3,\ C_2H_4O_2 = C_{29}H_{33}N_5O_5,$$

welche einen Gehalt von 13,18 % N verlangt.

Das essigsaure Salz ist intensiv roth gefärbt und schmilzt bei 195°—200° zu einer braunen Masse. — Das chlorwasserstoffsaure Salz wird durch Fällen einer ätherischen Lösung der freien Base mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Es ist, wie alle Salze dieser Guanidinderivate, intensiv roth gefärbt.

0,2334 Grm. ergaben 0,0585 Grm. AgCl, entsprechend 6,20 % Cl.

Dieser Werth entspricht nahezu der Formel $C_{27}H_{29}N_5O_3$, HCl. Dieselbe erfordert zwar 6,99 % Cl, doch war bei dem geringen Chlorgehalt der Verbindung, die ausserdem in nicht allzu grosser Menge zur Verfügung stand, ein genaueres Resultat kaum zu erwarten.

Es ist eigenthümlich, dass alle diese Guanidinderivate nur mit einem Molekül Säure reagiren, während man doch aus

ihrer Zusammensetzung als Cyanamine auf eine dem Cyananilin analoge Zweisäurigkeit schliessen sollte. Die Existenz solcher Salze, die zwei Moleküle Säure enthalten, bei Ausschluss von Wasser, wird durch Versuche wahrscheinlich gemacht.

Der Versuch, aus Cyanphenetidin durch salpetrige Säure (nach Senf, dies. Journ. 35, 529) das entsprechende Oxanilidderivat:

$$\begin{matrix} CO.NHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CO.NHC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$$

darzustellen, ergab nur geringe Mengen; doch wurde dessen Identität mit dem aus oxalsaurem Phenetidin gewonnenen Produkt (gegen 265° schmelzender Krystalle) nachgewiesen.

### Einwirkung von Cyan auf β-Naphtylamin.[1])

Sowohl die alkoholische, als auch die essigsaure Lösung wurde mit Cyan gesättigt. Aus beiden Lösungen fielen rothgefärbte Produkte aus, es erwies sich aber als zweckmässig in essigsaurer Lösung zu arbeiten. Das aus einer concentrirten Lösung von β-Naphtylamin in starker Essigsäure erhaltene Produkt wurde abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak in die freie Base umgesetzt. Dieselbe war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser ganz unlöslich. Da sie im Uebrigen einen einheitlichen Eindruck machte und nicht durch Nebenprodukte verunreinigt zu sein schien, wurde sie nach wiederholtem Waschen mit Alkohol und Aether analysirt.

0,0938 Grm. gaben bei 12° Temp. und 744 Mm. Barometerstand 11,8 Ccm. N, entsprechend 14,62 % N.

0,1840 Grm. gaben 0,5282 Grm. $CO_2$, nach vierstündigem Verbrennen im Sauerstoffstrom 0,5327 Grm. $CO_2$ und 0,0873 Grm. $H_2O$, entsprechend 78,6 % beziehentlich 79,0 % C und 5,2 % H.

Die Analysen ergaben — was schon aus dem Aussehen und Verhalten der Verbindung vorherzusehen war — dass der Körper das dem β-Naphtylamin entsprechende Cyan-Guanidinderivat ist und demgemäss die Formel $C_{33}H_{23}N_5$ hat, welcher folgende Procentzahlen entsprechen:

C: 80,9 %
H: 4,7 „
N: 14,3 „.

[1]) α-Naphtylamin lieferte mit Cyan keine fassbaren Produkte.

Bis auf den zu niedrigen Werth für Kohlenstoff stimmen die analytisch gefundenen Werthe ziemlich gut mit diesen Zahlen überein. Der zu niedrige Kohlenstoff-Werth erklärt sich aus der bei wiederholten Analysen beobachteten ausserordentlich grossen Schwerverbrennlichkeit der Verbindung, einer Eigenschaft, die sie mit fast allen Cyanaminen theilt; sie wurde schon von Hofmann bei seinen Untersuchungen über das Cynananilin beobachtet und auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt festgestellt.

Die Verbindung, die man als Cyantrinaphtylguanidin bezeichnen kann, ist gelb gefärbt, sehr ähnlich dem Cyantriphenylguanidin, schmilzt bei 225°—226°. Mit Säuren bildet der Körper Salze, die intensiv roth gefärbt sind, sich aber leicht, meist schon durch Zugabe von viel Wasser dissociiren. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zerfällt das Cyantrinaphtylguanidin in Ammoniak, $\beta$-Naphtylamin und Oxalsäure. Es gelang nicht, das normale Additionsprodukt Cyan-$\beta$-Naphtylamin neben dem Guanidinderivat aufzufinden, es scheint also entweder überhaupt nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge zu entstehen.

## Einwirkung von Cyan auf Benzidin.

Wenn man Cyan in eine alkoholische Benzidinlösung leitet, so färbt sich dieselbe roth, und es fällt schliesslich ein amorpher rother Körper aus. Derselbe ist von Wittenstein[1]) zuerst untersucht worden und hat sich als ein Additionsprodukt von Cyan und Benzidin erwiesen von der Zusammensetzung: $(C_{12}H_8(NH_2)_2)_2\ (CN)_2$.

Ich hatte — anfangs ohne die Versuche Wittenstein's zu kennen — das Cyanbenzidin ebenfalls hergestellt und analysirt. Die Analysen ergaben zwar die ausserordentlich schwere Verbrennlichkeit der Verbindung, führten aber zu denselben Resultaten, die Wittenstein angiebt.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Cyanbenzidins wurden näher studirt, als das bei Wittenstein's Untersuchungen der Fall war und waren folgende: Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Aceton sehr wenig, dagegen leicht in Eisessig, Pyridin und Anilin.

[1]) Ber. 3, 723.

Gut krystallinisch ist er aus keinem dieser Lösungsmittel zu erhalten.

Merkwürdig ist beim Benzidin das völlige Fehlen der bei den Monaminen auftretenden Guanidinderivate. Der Grund liegt jedenfalls in der Unbeständigkeit der, wie sich voraussehen lässt, sehr complicirten Verbindungen; ausserdem ist anzunehmen, dass die Verhältnisse beim Benzidin, als einem Diamin, überhaupt wesentlich anders liegen.

Mit Säuren bildet Cyanbenzidin zunächst unlösliche Salze, dieselben sind aber sehr unbeständig und lösen sich mit rother Farbe in den betreffenden Säuren auf, sobald man längere Zeit tüchtig schüttelt. Hierbei beginnt schon der erwähnte Zerfall in Ammoniak, Benzidin und Oxalsäure. Wenn das Cyanbenzidin sehr gründlich gewaschen wurde, geht dieser Zerfall bedeutend langsamer von Statten, als wenn man ein nur oberflächlich gereinigtes Produkt verwendet. Ein solches intensiv gereinigtes Cyanbenzidin scheint sogar ein ziemlich beständiges Salz zu bilden, aber beim Absaugen zersetzt sich auch dieses unter Schmierenbildung.

In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Salze gelang es nicht, dieselben zu isoliren und zu untersuchen. Nur das Platindoppelsalz wurde nach längeren Versuchen so erhalten, dass es sich zur Analyse verwenden liess, wenn es auch jedenfalls nicht ganz rein war und in Folge seines dunkelamorphen Aussehens keinen Vertrauen erweckenden Eindruck machte. Die verschiedenen Versuche, dieses Platinsalz herzustellen, sind so recht geeignet, die leichte Zersetzlichkeit des Cyanbenzidins mit Säuren zu beleuchten.

Wenn Cyanbenzidin mit Salzsäure durchgeschüttelt, und nachdem sich alles aufgelöst hatte, mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel ein Salz aus, dessen Glührückstand 23,4 % betrug. Wenn Cyanbenzidin in Alkohol suspendirt und ein Gemisch von Platinchlorid und Salzsäure zugegeben wurde, gab das erhaltene Salz einen Glührückstand von 17,6 %, und wenn endlich Cyanbenzidin und Platinchlorid mit Alkohol durchgeschüttelt und die Suspension vorsichtig mit Salzsäure versetzt wurde, betrug der Platinrückstand 15,8 %. Dieser Werth entspricht der Formel:

$$(C_{26}H_{24}N_6)_2, H_2PtCl_6,$$

welche einen Platingehalt von 15,6 % erfordert.

Die Versuche zeigen, dass das Cyanbenzidin durch Säuren sehr schnell zerlegt wird und zwar um so schneller, je länger

es der Einwirkung der freien Säure ausgesetzt ist, ehe es als Platinsalz ausfällt und so dem zersetzenden Einfluss entzogen ist. In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse beim dritten und letzten Versuche am günstigsten.

Wenn man einen Vergleich mit dem Cyananilin als Ausgangspunkt für die Aufstellung einer Constitutiosformel wählen wollte, so kommt man zu ebenso viel Gründen, die für, als Erscheinungen, die gegen eine dem Cyananilin analoge Constitution sprechen. Wenn das Cyanbenzidin dem Cyananilin analog zusammengesetzt wäre, würde es die Formel:

$$\begin{matrix} H_2N.H_4C_6-C_6H_4-NH-C=NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_2N.H_4C_6-C_6H_4-NH-C=NH \end{matrix}$$ haben.

Versuche, auf synthetischem Wege, einmal aus Benzidin und Oximidoäther, sodann durch Entschwefeln von Rubeanwasserstoff und Benzidin das Cyanbenzidin zu gewinnen, ergaben wenig befriedigende Resultate.

Die leichte Zersetzlichkeit des Cyanbenzidins durch Säuren legte die Frage nahe, wie sich die Verbindung gegen Alkalien verhalten würde und ob eine ähnliche Spaltung in Benzidin, Oxalsäure und Ammoniak eintreten würde wie bei Einwirkung von Säuren.

Es wurde daher das Cyanbenzidin in verdünnter Natronlauge gekocht. Die vorher rothe Verbindung wurde dabei allmählich heller und schliesslich nach 2—3 Stunden ganz weiss. Während des ganzen Processes fand eine fortgesetzte, allerdings sehr schwache Abspaltung von Ammoniak statt. Als die Entfärbung erreicht war, wurde die heisse Natronlauge abfiltrirt. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten feine weisse Krystalle aus, die sich durch ihre Leichtlöslichkeit in heissem und ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, durch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes und durch den Schmelzpunkt als Benzidin erwiesen. Ausserdem enthielt die Lösung geringe Mengen Oxalsäure. Ausser diesen in der Natronlauge mehr oder weniger löslichen Körpern blieb noch ein unlösliches Produkt zurück. Dasselbe war entschieden kein Cyanbenzidin, sondern, wie es schien, ein Gemenge von durch Zersetzung desselben erhaltenen Produkten; demselben liess sich durch Auskochen mit Toluol ein weisser, krystallinischer Körper ent-

ziehen, welcher beim Erkalten Krystalle vom Schmelzp. 200° bildete.

0,1492 Grm. ergaben bei 753 Mm. Barometerstand und 20° Temp. 32 Ccm. N, entsprechend 24,30 % N.

0,1637 Grm. ergaben 0,4295 Grm. $CO_2$ und 0,0882 Grm. $H_2O$, entsprechend 71,55 % C und 5,99 % H.

Auf Grund dieser Zusammensetzung lässt sich verhältnissmässig gut die Formel:

$$C_{14}H_{12}N_4$$

berechnen. Die Uebereinstimmung ist folgende:

| | Theorie: | Analyse: |
|---|---|---|
| C | 71,19 | 71,55 % |
| H | 5,08 | 5,99 „ |
| N | 23,73 | 24,30 „. |

Einen Körper von der angegebenen Constitution könnte man sich dadurch entstanden denken, dass von dem Cyanbenzidin ein Molekül Benzidin abgespalten wird, während der Rest einer weiteren Spaltung nicht oder nur langsam unterliegt und als Körper von obiger Zusammensetzung zurückbleibt. Eine derartige Reaction würde nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{\text{Cyanbenzidin}}{C_{26}H_{24}N_6} = \underset{\text{neuer Körper}}{C_{14}H_{12}N_4} + \underset{\text{Benzidin.}}{C_{12}H_{12}N_2}$$

Der weisse Körper wäre demnach als Dicyanbenzidin aufzufassen.

Zur Ergänzung und Bestätigung der noch nicht gut stimmenden Analysen, sowie zur weiteren Untersuchung des jedenfalls sehr interessanten Zersetzungsvorganges, wurden verschiedene Versuche zur Darstellung einer etwas grösseren Menge der Verbindung gemacht, merkwürdiger Weise gelang es aber nicht, das Produkt in genügender Ausbeute wieder zu bekommen. Nur verschwindend kleine Spuren liessen sich fast stets aus dem Gemisch ausziehen, aber diese waren zu jeder weiteren Untersuchung völlig unzureichend. — Weitere Versuche, durch Erhitzen von Cyanbenzidin mit starker oder mit schwacher Natronlauge und Kalilauge, sowie mit einem Gemisch beider, sowie mit alkoholischer Kalilauge, mit Ammoniak und mit schwach saurem oder alkalischem Wasser zu erhalten, missglückten.

Als thatsächliches Ergebniss des Zersetzungsversuches mit Natronlauge lässt sich daher nur folgendes angeben: Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cyanbenzidin wird dasselbe verhältnissmässig schwer gespalten in Benzidin neben wenig Ammoniak und Oxalsäure. Ausserdem entsteht ein Gemenge verschiedener Substanzen, von denen unter besonders günstigen Umständen einmal eine in grösserer Menge auftreten kann und dann wahrscheinlich unter nur theilweiser Abspaltung von Benzidin aus Cyanbenzidin entsteht.

Die Produkte der Einwirkung von Cyan auf Diphenylin und Tolidin zu gewinnen, gelang nicht, zumeist in Folge der reichlich entstandenen harzigen Nebenprodukte.

## Einwirkung von Cyan auf Dianisidin.

Dianisidin wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Cyan ausgesetzt. Die Lösung färbte sich roth, und es fiel beim längeren Stehen der gesättigten Lösung ein dem Cyanbenzidin ähnlicher rother Körper aus. Derselbe wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gründlich gewaschen, getrocknet und analysirt.

0,1285 Grm. gaben bei 21° Temp. und 761 Mm. Barometerstand 17,7 Ccm. Stickstoff, entsprechend 15,70 % N.

0,1294 Grm. gaben 0,3006 Grm. $CO_2$ und nach sehr langem Glühen im Sauerstoffstrom 0,3064 Grm. $CO_2$ und 0,0752 Grm. $H_2O$, entsprechend 63,43 % bezw. 64,58 % C und 6,45 % H.

Die Analysen stimmen bis auf den immer noch zu niedrigen Kohlenstoffgehalt auf die Zusammensetzung: $(C_{14}H_{16}N_2O_2)_2$, $(CN)_2$.

Zusammenstellung:

| | Theorie: | Analyse: |
|---|---|---|
| C | 66,67 | 64,58 % |
| H | 5,93 | 6,45 „ |
| N | 15,56 | 15,70 „. |

## Einwirkung von Cyan auf Phenylendiamine.

Bladin[1]) liess Cyan auf o-Diamine wirken und erhielt dabei Verbindungen stark basischer Natur von der Zusammensetzung: 1 Diamin + $1(CN)_2$.

Zur Vervollständigung dieser Versuche liess ich Cyan auf p-Phenylendiamin einwirken. Die alkoholische Lösung färbte

[1]) Ber. 18, 666.

sich hierbei dunkelroth, und nachdem sie einige Zeit gestanden hatte, schied sich ein amorpher, rother, dem Cyanbenzidin ähnlicher Körper aus. Die Analysen desselben ergaben stets Werthe für C, die hinter den erwarteten ziemlich weit zurückblieben, aber doch ebenso wie die Werthe für H und N auf die dem Cyanbenzidin analoge Zusammensetzung: $[C_6H_4(NH_2)_2]_2(CN)_2 = C_{14}H_{16}N_6$ am besten passten.

0,0610 Grm. ergaben bei 21° Temp. und 758 Mm. Barometerstand 16,8 Ccm. N, entsprechend 31,26 % N.

0,1535 Grm. ergaben die nach längerem Glühen im Sauerstoffstrom noch steigende Menge Kohlensäure von 0,3425 Grm. und 0,0885 Grm. $H_2O$, entsprechend 60,85 % C und 6,40 % H.

Zusammenstellung:

| | Theorie: | Analyse: |
|---|---|---|
| C | 62,69 | 60,85 % |
| H | 5,97 | 6,40 „ |
| N | 31,34 | 31,26 „. |

Das Cyan-p-Phenylendiamin ist unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Petroläther, in geringen Spuren löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, etwas besser in Amylalkohol und leicht in Pyridin, Eisessig und Essigsäure. In concentrirter Schwefel- und Salpetersäure ist das Cyan-p-Phenylendiamin leicht mit rother Farbe löslich. Beim Kochen tritt Entfärbung unter Abspaltung von Ammoniak und Oxalsäure ein.

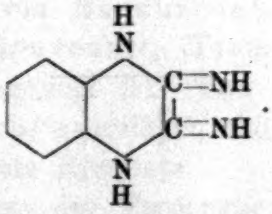
---

Theoretische Folgerungen. — Bei allen Versuchen zeigte sich, dass Cyan auf Amine, die die $NH_2$-Gruppe enthalten, also primär sind, leicht einwirkt. Es wurde keine Verbindung basischer Natur gefunden, die bei Anwesenheit dieser an C gebundenen Gruppe gegen Cyan ganz indifferent wäre, und selbst Amidosäuren bilden ja, wie Griess gezeigt hat, mit Cyan Additionsprodukte. Die Art der Einwirkung ist bei den verschiedenen Körpern natürlich verschieden, und bei einer Anzahl entstehen, wie im Vorstehenden gezeigt wurde, Verbindungen, die so mit Nebenprodukten verunreinigt sind, dass eine Isolirung unmöglich ist. Es scheint, als wenn in dieser Beziehung die Verhältnisse bei Orthoverbindungen ungünstiger lägen, als bei anderen, insbesondere Paraver-

bindungen. Für das Verhalten der Amine zu Cyan ist von einschneidender Bedeutung, ob es Mono- oder Diamine sind und ob sie einen einfachen oder zusammengesetzten Benzolring enthalten.

Ein unter sich ganz analoges Verhalten zeigen die einfacheren Monamine, das heisst das Anilin und seine Homologen, wenigstens wenn nur $CH_3$-Gruppen oder Methoxyl oder Aethoxyl in den Ring eingetreten sind. Sie bilden dann ganz analog wesentlich zwei Produkte, ein normales Additionsprodukt: 2 Amin + 1 $(CN)_2$ und ein complicirtes Guanidinderivat. Auf die Eigenschaften der resultirenden Körper sind die Verschiedenheiten der Ausgangsamine ohne wesentlichen Einfluss, nur bei den Guanidinderivaten kommen Schwankungen in der Basicität zum Ausdruck.

Bei den Diaminen kommt es augenscheinlich darauf an, wie weit die beiden Amidogruppen am Ringe von einander entfernt sind. Wenn sie sich nahe stehen, das heisst, wenn sie orthoständig sind, tritt — wie Bladin gezeigt hat — ein Amin mit einem $(CN)_2$ unter Ringschliessung zusammen. So bildet o-Phenylendiamin mit Cyan Cyan-o-Phenylendiamin:




Eine ähnliche Ringschliessung kann nun bei den Diaminen, bei welchen die Amidgruppen weiter von einander entfernt sind, also beim p-Phenylendiamin und beim Benzidin und seinen Homologen augenscheinlich nicht mehr stattfinden, da so grosse Ringcomplexe nicht beständig sein würden. Es findet also bei diesen Verbindungen eine Addition nach dem Schema: 2 Amin + 1 $(CN)_2$ statt, und die entstehenden Verbindungen sind von den Cyan-o-Diaminen grundverschieden. Dieser Gedanke erklärt es auch, warum das Cyan-p-Phenylendiamin in seinen Eigenschaften sich dem Cyanbenzidin nähert.

Ganz indifferent gegen Cyan sind — wie Senf gezeigt hat — Verbindungen mit =NH-Gruppen. So ist klar, dass Cyan nicht mit Hydrazobenzol reagirt; man kann daher das Verhalten der aromatischen Aminbasen gegen Cyan gewissermaassen den Unterscheidungsmerkmalen zwischen primären und sekundären Aminen anreihen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber auch, dass nicht nur die beiden Klassen der primären und sekundären Amine unter sich in ihrem Verhalten zu Cyan grundverschieden sind, sondern, dass auch bei den primären Aminen in der Natur der entstehenden Cyanadditionsprodukte die Verschiedenheiten der einzelnen Arten scharf zum Ausdruck kommen. So verhalten sich die Anilinderivate anders als die Naphtylamine, und diese wieder anders als die Diamine. Nur in der Klasse der letzteren treten bei Verbindungen, die sich chemisch ganz nahe stehen, je nach der Stellung der $NH_2$-Gruppen zu einander tiefer greifende Unterschiede zu Tage, wie sich bei dem verschiedenen Verhalten von o- und p-Phenylendiamin zeigt.

# Zur Synthese in der Terpenreihe;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Bis vor nicht allzu langer Zeit waren die ätherischen Oele wenig bearbeitet, erst in den letzten Jahrzehnten ist es uns Dank der Untersuchungen von Berthelot, Riban, Tilden, Gladstone, Flawitzky, Bouchardat, Reboul, Barbier, Wallach, Beckmann, Bredt, Baeyer, Semmler, Tiemann, Wagner und vielen anderen talentvollen Forschern nicht nur möglich geworden, aus den ätherischen Oelen, — die oftmals aus sehr zusammengesetzten natürlichen Gemengen bestehen — reine einzelne Individuen zu isoliren, sondern wir sind auch in den Stand gesetzt, sie zu charakterisiren und den Bau bei vielen zu erkennen.

Nach dieser Periode, in der vorzugsweise nur analytische Arbeiten ausgeführt wurden, muss die Zeit der Synthese der Terpene kommen. Es scheint, dass in dieser zweiten Periode durch die Arbeiten von Bouchardat, Baeyer, Knoevenagel, Barbier, Bouveault, Tiemann, Wallach und anderen der Weg angezeigt ist. Von uns werden in dieser Richtung auch Versuche ausgeführt, und dieselben versprechen uns manche interessante Resultate.

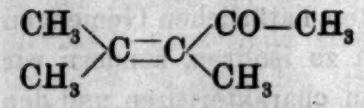
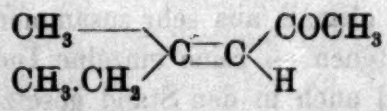
Bei den Synthesen der Terpenglieder bedienen wir uns der Methode von Kondakow, indem wir in die stufenweis hydrirten Benzolkohlenwasserstoffe oder ihre Sauerstoffverbindungen mit Hilfe des Chlorzinks verschiedene für die Synthese des gegebenen Terpens nöthige Gruppen einführen.

Bei der Darstellung der für unsere Zwecke nöthigen Körper stiessen wir auf einige neue Thatsachen, die zu veröffentlichen wir nicht für überflüssig halten.

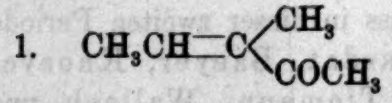
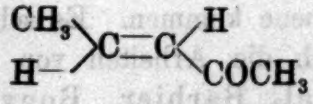
Für die Synthese der Mentholderivate mussten wir uns das Tetrahydrotoluol aus dem Methyl-1-cyclohexanon-3 darstellen. Dieses Keton war von Wallach[1]), Einhorn und

[1]) Ann. Chem. 289, 338; Ber. 29, 1597 u. 2960.

Ehret[1]), Knoevenagel[2]), Tiemann und Schmid[3]) dargestellt worden; wir bereiteten es durch Zerlegen des Pulegons mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von Zelinsky.[4]) In Bezug auf diese Methode möchten wir die Aufmerksamkeit auf folgende historische Berichtigung lenken. Wenn wir nicht irren, so waren bis zum Jahre 1892 in der chemischen Litteratur nur zwei Fälle von Zerlegung ungesättigter Ketone mit verdünnten Mineralsäuren bekannt; die Zerlegung des Mesityloxyds[5]) und des Benzalacetophenons wurden von Claisen beobachtet. Im Jahre darauf erhielt Kondakow[6]) durch Synthese $\beta$-Chlorketone und aus diesen durch Abspalten der Chlorwasserstoffsäure eine ganze Reihe ungesättigter $\alpha\beta$-Ketone; dadurch war ihre Fähigkeit, sich in oben angeführter Richtung zu zerlegen, erwiesen. Es zeigte sich, dass die Ketone


und


in Aceton und Methyläthylenketone zerfielen. Das von Kondakow synthetisch dargestellte Mesityloxyd zerfiel in Aceton. Die Ketone

1. 
und 2. 

zerfielen, das erste in Propionaldehyd und Methyläthylketon das zweite in Acetaldehyd und Aceton.

In der Folge wurde von Tams[7]) unter Kondakow's Anleitung nachgewiesen, dass das Benzalacetophenon in Acetophenon und Benzaldehyd, das Benzylidenaceton in Aceton und Benzaldehyd zerfällt.

Nachdem Kondakow die Aufspaltungen der ungesättigten $\alpha\beta$-Ketone untersucht hatte, erklärte er nicht nur ihre Gesetz-

---

[1]) Ann. Chem. 295, 181. [2]) Das. 297, 154.
[3]) Ber. 29, 904. [4]) Das. 30, 1532.
[5]) Ann. Chem. 180, 1; 218, 123; 223, 137.
[6]) Journal der russ. phys.-chem. Gesellsch. 26, 5; Bull. soc. chem. [2] VII, 576.
[7]) Dissertation, „Ueber die Beziehung des Chloracetyls und Chlorbenzoyls zum Styrol bei Gegenwart von Chlorzink". Jurjew 1896. Chem.-Ztg. R. 1896, S. 178.

mässigkeit, sondern er benutzte diese Gesetzmässigkeit auch zur Feststellung des chemischen Baues einiger anderer ungesättigter Ketone.

An der alten Erklärung von Claisen festhaltend, stellen sich verschiedene Forscher den Vorgang so vor, dass an das eine Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung der Sauerstoff des Wassers und zum anderen Kohlenstoffatom die beiden Wasserstoffatome treten.

Diese Auffassung erklärt nur das Ende der Zerlegung, die Reaction durchläuft aber wahrscheinlich noch Zwischenphasen: Zuerst wird bei den ungesättigten Ketonen an Stelle der doppelten Bindung ein Molekül Wasser addirt und zwar so, dass sein Hydroxyl sich an den Kohlenstoff der Doppelbindung lagert, der am weitesten vom Carbonyl entfernt ist, und das Wasserstoffatom an das mit diesem verbundene Kohlenstoffatom. Darauf bindet der Ketoalkohol noch ein Molekül Wasser und zerfällt entweder in zwei Ketone oder in Gemische von Aldehyd und Keton.[1])

Sowohl diese von Kondakow beschriebenen Thatsachen, als auch seine Erklärung blieben damals unbemerkt, obwohl gleich darauf andere Forscher ähnliche, die angeführten Ausführungen völlig bestätigende Thatsachen beobachteten.

So haben Tiemann und Semmler[2]) beim Bearbeiten des Geraniumnitrils mit alkoholischer Kalilauge das Methylheptenon und Acetonitril erhalten. Wallach[3]) zeigte, dass das Pulegon, welches seinem Bau nach den von Kondakow synthetisirten Ketonen analog ist, durch Einwirkung von Ameisensäure oder Wasser bei 200°—250° in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-3 zerfällt. Zelinsky[4]) zerlegte dasselbe Pulegon mit Schwefelsäure nach der Methode von Claisen. Baeyer und Heinrich[5]) constatirten beim Darstellen des Pulegonsemicarbazons eine ähnliche Spaltung. Tiemann und Semmler[6]) beobachteten dasselbe am Iso-

---

[1]) Kondakow, Dissertation, S. V. „Zur Synthese in der Fettreihe unter Einwirkung des Zinkchlorids". Warschau 1894.

[2]) Ber. 26, 2720; 28, 2128.

[3]) Ann. Chem. 239, 337.

[4]) Ber. 30, 1532. [5]) Das. 28, 683.

[6]) Das. 29, 903; 30, 23.

pulegon und Pulegon. In der Folge erhielt Verley[1]) beim Bearbeiten des Citrals mit verdünnter Sodalösung das Methylheptenon und Acetaldehyd. Endlich zeigte Barbier[2]), dass das Geraniol ähnlich dem Nitril der Geraniumsäure durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge in Methylheptenon bezw. Methylhepten und Aethylalkohol zerfällt, welches er unrichtiger Weise, wie es später beim Wiederholen der Barbier'schen Untersuchung in der Fabrik von Schimmel & Comp.[3]) und auch weiter von Tiemann[4]) dargethan wurde, für Dimethylheptenon hielt. Durch eine ganze Reihe eingehender Untersuchungen wurde festgestellt, dass die ungesättigten Ketone, Aldehyde, Alkohole und Nitrile, welche sogar mehrere Doppelbindungen besitzen, von denen eine sich in der $\alpha\beta$-Stellung zu der elektronegativen Carbonylgruppe befindet, unter Einwirkung anorganischer und organischer Säuren, Laugen und Wasser[5]) an der Stelle, wo sich die letztere Gruppe befindet, sich spalten.

Die Gesetzmässigkeit obiger hydrolytischer Processe hat eine zweifellose Bedeutung nicht nur für die Erkenntniss des Baues solcher ungesättigter Ketone, sondern auch für das Verständniss der hydrolytischen Processe, wie sie im grossen Maasstabe in der Natur vor sich gehen.

Unseren historischen Rückblick beendend, wenden wir uns wieder zum Methyl-1-cyclohexanon-3.

Das von uns auf oben angeführte Weise aus dem Pulegon dargestellte Keton siedet constant bei 168,5° — 169° bei 759 Mm.[6])

---

[1]) Bull. (1897), **17**, 175.

[2]) Compt. rend. **126**, 1423.

[3]) Berichte von Schimmel & Comp. 1898, S. 67—68.

[4]) Ber. **31**, 2989.

[5]) Solche Hydratationen durch Wasser, verdünnten Säuren, wässrige und alkoholische Laugen bewirkt, entstehen auf Kosten der Doppelbindungen und haben die Allgemeinformeln:

$HXnH_2O$ (X = Cl, Br, J, $NO_3$, $HSO_4$),
$KHOnH_2O$,
$KHOnC_2H_5OH$.

[6]) Die Darstellungsmethode des Methylhexanons nach Wallach und die von Klages (Ber. **32**, 2567) empfohlene Modification ist weniger bequem. Wallach's (Ber. **32**, 3338) Befürchtung, dass die Schwefel-

Das specifische Gewicht beträgt bei

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9129$$

$$d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}8961.$$

Das Brechungsvermögen bei der gleichen Temperatur beträgt $n_D = 1{,}44777$.

Die Molekularrefraction:

| | Berechnet für $C_7H_{12}O$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Nach Conrady's Zahlen | 32,10 | 32,44. |
| „ Traube . . . . | 32,43 | |
| „ Traube u. Brühl | 32,41 | |

Das Drehungsvermögen in Laurent's Apparat ergab:

$\alpha = +11^0\,20'$; $[\alpha]_D = +12^0\,24'$ im 1 Dcm.-Rohre.

Zum Vergleich des von uns erhaltenen Ketons und der von anderen Forschern dargestellten Ketone führen wir folgende Tabelle an.

Methyl-1-cyclohexanon-3.[1])

| | Aus Pulegon | | | Kondakow u. Schindelmeier | Aus Isopulegon Tiemann u. Schmidt | Aus β-Methylpimelinsäure Einhorn | Aus Acetsäurealdehyd u. Acetaldeh. Knoevenagel | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Wallach | Tiemann u. Schmidt | Zelinsky | | | | | |
| Siedepunkt | 169° | 164° | 168,5°-169° | 168,5°-169° | 164° | 162°-164° | 169°—170° | |
| Spec. Gew. | 0,915 21° | 0,9071 20° | 0,9111 $\frac{18^0}{4^0}$ | 0,9129 20° | 0,9115 20° | — | 0,9151 | 18° |
| | | | | | | | 0,9213 | $\frac{19{,}3^0}{4^0}$ |
| Drehungsvermögen | — | — | $\alpha$ 5° 43' im ½ Dcm.-Rohr | $\alpha_D$ 11° 20' $[\alpha_D]$ 12°24' im 1 Dcm. Rohr | — | inactiv | — | |
| Brechungsvermögen | 1,4456 | 1,44174 | — | 1,44777 | 1,44305 | — | 1,4449 | |
| Molekularrefraction | 32,41 | — | — | 32,44 | — | — | 1,44174 | |

säure wegen ihrer Eigenschaft Condensationserscheinungen zu bewirken, das Methylcyclohexanon bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht zur Condensation zu dem bicyclischen Keton $C_{14}H_{22}$ verleitet . . . ., da sonst Verluste in Folge von Selbstcondensation des Methylcyclohexanons unvermeidlich sind, sind unrichtig, denn wir haben bei kilogrammweiser Bereitung dieses Ketons stets gute Ergebnisse erzielt und keine Selbstcondensation beobachtet.

[1]) Chem.-Zeit. 19, 409 (1895). Methyl-1-cyclohexanon-2, beschrieben von Zelinsky, Ber. 29, 731. Methyl-1-cyclohexanon-4, beschrieben von Einhorn, Ann. Chem. 295, 186, siedet bei 163°—165°.

Das Keton wurde von uns zu dem entsprechenden Alkohol reducirt. Von dem Beschreiben dieser Methode sehen wir zunächst ab, bis wir ihre Anwendbarkeit für andere von uns untersuchte cyclische Ketone geprüft haben.

Bei der Reduktion des Methyl-1-cyclohexanons-3 fanden wir zwei Produkte, das Methyl-1-cyclohexanol-3 und einen krystallinischen Körper.

## Methyl-1-cyclohexanol-3.

Der Alkohol war von Wallach[1]), Knoevenagel[2]), Zelinsky[3]) erhalten und von ihnen entweder durch Reduktion des Ketons in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit metallischem Natrium dargestellt worden. Der von uns dargestellte Alkohol siedet constant bei 174° bei 764 Mm. Das spec. Gew. beträgt bei

$$d\,\frac{20°}{20°} = 0{,}9150$$

$$d\,\frac{20°}{4°} = 0{,}9135.$$

Das Brechungsvermögen bei der gleichen Temperatur beträgt $n_D = 1{,}45809$.

### Die Molekularrefraction:

| Berechnet für $C_7H_{13}OH$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Nach Conrady's Zahlen | 33,74 | 33,960. |
| „ Traube . . . . | 34,43 | |
| „ Traube u. Brühl | 34,28 | |

Das Drehungsvermögen in Laurent's Apparat ergab:

$$\alpha = -3° 46' \quad [\alpha]_D = -4° 7'.$$

Zum Vergleich der Eigenschaften unseres Alkohols führen wir die Eigenschaften des Methyl-1-cyclohexanols-3 an, wie sie von anderen Forschern gefunden waren.

---

[1]) Ann. Chem. 289, 342.
[2]) Das. 289, 143; 297, 182.
[3]) Ber. 30, 1534.

Methyl-1-cyclohexanol-3.

| | Knoevenagel | Wallach | Zelinsky | Kondakow u. Schindelmeiser |
|---|---|---|---|---|
| Drehungsvermögen | — | — | 1 Dcm. $= -3^{\circ}\,40'$ | 1 Dcm. $[\alpha]_D = 4^{\circ}\,7'$ |
| Siedepunkt | 175°—176° 174°—175° (760 Mm.) | 175°—176° | 173—174 (750 Mm.) | 174° bei 764 Mm. |
| Spec. Gew. | $d\,16{,}5^{\circ} = 0{,}928$ $d\,15^{\circ} = 0{,}9320$ $d\,16^{\circ} = 0{,}9105$ | $d\,19^{\circ} = 0{,}914$ | $d\,\frac{21^{\circ}}{4^{\circ}} = 0{,}9137$ | $d\,\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0{,}915$ $d\,\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0{,}9135$ |
| Brechungsvermögen | $n_D = 1{,}4695$ 1,4579 | $n_D = 1{,}4581$ | $n_D = 1{,}4575$ | 1,45809 |
| Molekularrefraction | Ber. 33,74 Gef. 33,77 | Ber. 33,74 Gef. 34,04 | — | Gef. 33,960 |

Von den Derivaten dieses Alkohols wurden die Haloïdhydrine dargestellt und das Bromid ausführlich untersucht, weil es uns zur Darstellung des Tetrahydrotoluols diente. Dieses Bromid wurde von Knoevenagel[1]) und Zelinsky[2]) durch Erwärmen des Alkohols mit Bromwasserstoffsäure entweder bei 100° (Knoevenagel) oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade (Zelinsky) dargestellt. Wir erhielten es bei gewöhnlicher Temperatur durch Behandeln mit bei $-20^{\circ}$ gesättigter Bromwasserstoffsäure. Die vollständige Umwandlung des Alkohols in das Bromid kann man leicht beobachten. Anfangs löst sich der Alkohol ganz in der Bromwasserstoffsäure auf, dann nach Verlauf einiger Stunden beginnt sich eine obere Schicht abzusondern, weiter bildet sich eine dritte Schicht, wobei die mittlere in dem Maasse, als die Reaction zu Ende geht, kleiner wird und zuletzt ganz verschwindet; dieses ist das Moment der Endreaction.

Das in angegebener Weise gereinigte Bromid siedet bei 11 Mm. constant bei 60°.

[1]) Ann. Chem. 297, 153.
[2]) Ber. 30, 1534.

Das spec. Gew. beträgt:

$$d\,\frac{20^0}{2^0} = 1{,}2634$$

$$d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{,}2595.$$

Das Drehungsvermögen:

im 1 Dcm. $= \alpha_D + 0^0\ 47'$.

im 2 Dcm. $\alpha_D = +1^0\ 46'$; $[\alpha]_D = +1^0\ 23'$.

Das Brechungsvermögen im Apparate Pulfrich's beträgt bei $20^0$ $n_D = 1{,}49794$.

## Die Molekularrefraction:

| Berechnet für $C_7H_{13}Br$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| nach Conrady's Zahlen | 40,69 | 41,04. |
| „ Traube . . . . | 39,82 | |
| „ Traube u. Brühl | 40,58 | |

Zum Vergleich der Eigenschaften unseres Bromids und des Bromids von Knoevenagel und Zelinsky führen wir folgende Tabelle an.

## Methyl-1-cyclohexanolbromid-3.

| | Knoevenagel | Zelinsky | Kondakow und Schindelmeister |
|---|---|---|---|
| Spec. Gew. | $d\,\frac{15^0}{4^0} = 1{,}2543$ | $d\,\frac{19^0}{4^0} = 1{,}2789$ | $d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{,}2595$ |
| Siedepunkt | $70^0$—$71^0$ bei 10 Mm. | $61{,}5^0$—$62^0$ bei 8 Mm. | $60^0$ bei 11 Mm. |
| Brechungsvermögen | — | — | 1,49794 |
| Drehungsvermögen | — | 2 Dcm. $= +5^0\ 45'$ | 2 Dcm $= +1^0\ 46'$ |

Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass das von uns dargestellte Bromid sich wesentlich im Siedepunkt von dem Bromid Knoevenagel's und durch sein Drehungsvermögen von Zelinsky's Bromid unterscheidet. Dieses hängt wahrscheinlich von unbekannter Beimengung in den Bromiden Knoevenagel's und Zelinsky's ab, wie es auch Knoevenagel selbst zulässt. Was die Verschiedenheit im Drehungsvermögen unseres Bromids und des Bromids von Zelinsky

anbelangt, so kann das von Beimengungen im letzteren oder aber von der Verschiedenheit der Darstellung der Bromide abhängen; dieses gedenken wir aufzuklären.

### Tetrahydrotoluol.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Knoevenagel[1]) und Wallach[2]) entweder durch Wasserabspaltung vom Methyl-1-cyclohexanol-3 mittelst Phosphorsäureanhydrid oder aber aus dem Bromid und Jodid durch Bearbeiten mit Chinolin erhalten.

Von uns wurde er aus dem Bromid durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gewonnen. Der Bromwasserstoff wird unter diesen Bedingungen vollständig abgespalten. Der gewonnene Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit dem Geruch der Aethylenkohlenwasserstoffe. Er siedet constant bei 103,25°—103,5° bei 752 Mm. über metallischem Natrium.

Das spec. Gew. betrug bei:

$$d\,\frac{21{,}8^\circ}{21{,}8^\circ} = 0{,}80177$$

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}8022$$

$$d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8013.$$

Der Brechungscoëfficient betrug 1,44236 bei 20°, daraus die

### Molekularrefraction:

| Berechnet für $C_7H_{12}$ ╪: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| nach Conrady's Zahlen | 31,82 | 31,73. |
| „ Traube . . . . | 32,43 | |
| „ Traube u. Brühl | 32,28 | |

Das Drehungsvermögen dieses Kohlenwasserstoffs in Laurent's Apparat gab $\alpha = +61^\circ\,56'$ bei 20°. $[\alpha]_D = +80^\circ\,46'$.

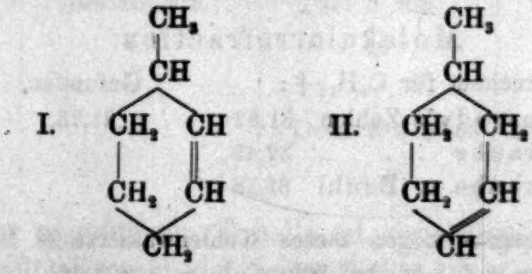
In beifolgender Tabelle sind die Eigenschaften des von verschiedenen Forschern dargestellten Tetrahydrotoluols angeführt.

---

[1]) Ann. Chem. **289**, 343.
[2]) Das. **297**, 158; **289**, 153.

| | Aus den Produkten der trockenen Colophondestillation Renard[1]) | Knoevenagel | Wallach | Kondakow und Schindelmeiser |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt | 103°—105° | 106°—107°<br>105°-106° (760 Mm.) | 103°—107°<br>103°—105° | 103,25°—103,5° |
| Spec. Gew. | 0,797 (18°) | $d$ 15° = 0,8088<br>$d$ 18,5° = 0,8017<br>$d\frac{20,3°}{4°}$ = 0,8048 | 0,8060 (20°) | $d\frac{21,8°}{21,8°}$ = 0,8017<br>$d\frac{20°}{20°}$ = 0,8022<br>$d\frac{20°}{4°}$ = 0,8013 |
| Drehungsvermögen | optisch inactiv | — | — | 61° 56′<br>36° 11′ |
| Brechungsvermögen | — | 1,4460 (18,3°); 31,20<br>1,4454 (20,3°); 31,70 | 1,4445 (20°) | 1,44236; 31,73 |

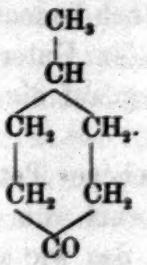
Aus der Tabelle sehen wir, dass die Eigenschaften des von verschiedenen Forschern dargestellten Tetrahydrotoluols mit geringen Ausnahmen fast die gleichen sind. Obgleich zur Aufklärung der Structur dieses Kohlenwasserstoffs bis jetzt von Niemand Untersuchungen angestellt worden sind, kann man dennoch, wenn man die Constitution des Methyl-1-cyclohexanol-3 in Betracht zieht, zwei Tetrahydrotoluole erwarten:




Von diesen hat nur die erste Isomere einen asymmetrischen Kohlenstoff und muss daher Drehungsvermögen besitzen. Die oben angeführten Daten geben genügende Unterstützung. Die Möglichkeit der Gegenwart der zweiten Isomeren im ersten ist aber dadurch nicht ausgeschlossen. Zur endgiltigen Er-

[1]) Renard, Ann. chim. phys. (6) 1, 231.

klärung der Structur des Tetrahydrotoluols unternahmen wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffs und verglichen ihn mit dem Kohlenwasserstoff aus dem Methyl-1-cyclohexanol-4, erhalten durch Reduktion des Ketons[1])



Zur Vervollständigung unserer Untersuchung hielten wir es für nothwendig, aus dem Alkohol den Kohlenwasserstoff durch Abspalten von Wasser mit Phosphorsäureanhydrid[2]) nach Walther, wie es Knoevenagel[3]) that, darzustellen.

Das Tetrahydrotoluol wird nach dieser Methode weniger rein gewonnen als aus dem Bromid, da dabei noch ein Polymeres erhalten wird. Nach sorgfältiger Destillation über Natrium wird ein Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 104°—105° bei 747 Mm. siedet.

Er hat das Drehungsvermögen $\alpha = +36°\,11'$ bei 20°. $[\alpha]_D = 40°\,42'$.

Das Brechungsvermögen bei 20° $n_D = 1{,}44445$.

Das spec. Gew. bei $d\,\frac{20°}{20°} = 0{,}8028$.

Die Molekularrefraction:

| Berechnet für $C_7H_{12}$ ⊧: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Nach Conrady's Zahlen | 31,826 | 31,78. |
| „ Traube . . . . | 32,43 | |
| „ Traube u. Brühl | 32,28 | |

Die grossen Unterschiede im Drehungsvermögen und Siedepunkt des nach Knoevenagel erhaltenen Tetrahydrotoluols und des durch Zerlegen aus dem Bromid bereiteten hängen wahrscheinlich von der Bereitungsweise ab, und weisen augenscheinlich darauf hin, dass beim Abspalten des Wassers durch

---

[1]) Einhorn u. Ehret, Ann. Chem. 295, 186.

[2]) Das. 297, 158.

[3]) Die Schwefelsäure wirkt wahrscheinlich analog dem Phosphorsäureanhydrid.

Phosphorsäureanhydrid mehr von optisch inactiven Isomeren gebildet wird. Uns scheint es, dass die Anwendung solcher Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure und Zinkchlorid zum Wasserabspalten bei den Alkoholen, wenn auch nicht ganz aufgegeben, so doch bedeutend eingeschränkt werden müsse, um, wie es von vielen Untersuchern schon gezeigt ist, ihre tiefer gehende Wirkung auf die ersten Reactionsprodukte zu vermeiden.

Das von uns beschriebene Tetrahydrotoluol addirt mit grosser Energie in Gegenwart von Zinkchlorid Acetylchlorid und giebt ein Chloraceton, das wir schon charakterisirt haben.

Dieses Chlorketon hat den Geruch nach Carvon und bildet ein Oxim. Das Chloratom wird beim Bearbeiten mit feuchtem Silberoxyd durch Hydroxyl substituirt und giebt einen Ketoalkohol.

Dann addirt das Tetrahydrotoluol unter denselben Bedingungen Essigsäureanhydrid und Essigsäure. Mit einem Wort, es giebt eine ganze Reihe Additionsprodukte, ähnlich wie die Olefine bei der Einwirkung des Chlorzinks, wie es Kondakow seiner Zeit gezeigt hat.

Die bei der Reduktion des Methyl-1-hexanons-3 erhaltene krystallinische Substanz. — Oben erwähnten wir, dass bei der Reduktion das Keton gleichzeitig mit dem Methyl-1-cyclohexanol-3 noch eine Substanz erhalten wird, die, soweit uns bekannt ist, nicht in der Litteratur näher angegeben ist.[1]) Von diesem Körper haben wir constatirt, dass er sich aus dem Keton bildet. Da er mit den Wasserdämpfen nicht überdestillirt, so bleibt er im Rückstande des Destillats vom Methylcyclohexanol in Form farbloser Krystalle, die im kalten Wasser schwer, leichter aber im heissen löslich sind. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und sehr wenig in Petroläther. Die Krystalle sind geruchlos und schmecken schwach bitter. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, werden

[1]) Nur Wallach erwähnt (Nachrichten v. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1897, S. 315) mit einigen Worten, dass von Tams bei der Reduktion des Methylhexanons mit Natrium in ätherischer Lösung neben Methylhexanol eine krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 74°, entwässert 101°—102°, erhalten worden ist. Diese Substanz hält er für das Pinakon.

sie in Form zarter langer Nadeln erhalten, die sich zu Büscheln an einander lagern. An der Luft verwittern sie, werden matt und verlieren an Gewicht. Beim Stehen im Exsiccator über Aetzkalk verlieren sie an Gewicht 45,5 %.

Die verwitterten Krystalle ziehen an der Luft wieder Feuchtigkeit an und nehmen an Gewicht zu.

Die aus Wasser umkrystallisirte und zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz schmilzt bei 73°, aus Alkohol umkrystallisirt bei 92,5°, die im Exsiccator getrocknete bei 93°—94°.

Krystalle, die an der Luft verwitterten, schmolzen bei 83°—84°.

Alles weist darauf hin, dass die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle in sich Wasser eingeschlossen enthalten.

Die im Exsiccator entwässerten oder aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle reagiren in ätherischer Lösung nicht mit Brom; mit metallischem Natrium behandelt, entwickeln sie Wasserstoff, mit Phosphorpentachlorid und mit Salzsäure reagiren sie gleichfalls; aus diesem kann man folgern, dass ausser Wasser noch Hydroxylgruppen darin enthalten sind, wie es noch besser aus dem Folgenden ersichtlich sein wird.

Die 10procent. Lösung der Krystalle hat bei 20° im 1 Dcm.-Rohre das Drehungsvermögen $\alpha = +1^{0}\,1'$.

Die Krystalle mit bei $-20^{0}$ gesättigter Bromwasserstoffsäure während einer Woche behandelt, geben, wie es scheint, zwei Bromide, ein dichtflüssiges und ein krystallinisches.

Beim Behandeln des Bromids mit feuchtem Silberoxyd wird ein Körper erhalten, der einen intensiven Geruch nach Pelargoniumöl besitzt. Das krystallinische, vielleicht nicht ganz reine Bromid schmilzt bei 126° ohne sich zu zerlegen.

Die angeführten Daten ermöglichen noch nicht, eine richtige Annahme über die Natur dieses Körpers zu machen, jedenfalls steht aber fest, dass diese krystallinische Substanz keine Aehnlichkeit hat mit den von Wallach[1]) für das Methyl-1-cyclohexanon-3 angegebenen Condensationsprodukten, die er aus diesem Keton durch Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure darstellte, ebenso auch nicht mit den Produkten der Condensation, die bei der Reduktion des

[1]) Ann. Chem. **289**, 338, 340; Ber. **29**, 1595, 2955; **30**, 1094.

Ketons mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung entstehen. Nach den uns zur Verfügung stehenden Ergebnissen glauben wir, dass dieser Körper aller Wahrscheinlichkeit nach ein Pinakon ist. Was die Entstehung der Pinakone anbelangt, so wird jetzt allgemein angenommen, dass bei dem Addiren eines Atoms Wasserstoff zu einem Molekül Keton eine scheinbar ungesättigte Verbindung entsteht,

$$R-\underset{|}{C}(OH)-R,$$

welche sich polymerisirt und ein Pinakon[1]) giebt. Wir stellen uns eine der Thatsache näher stehenden Erklärung vor, dass nämlich bei der Reduktion des Ketons, z. B. mit Natrium ein Additionsprodukt des letzteren entsteht,

$$R-\underset{|}{C}-ONa-R$$
$$\quad\quad Na$$

Solche sind mit dem Aceton und aromatischen Ketonen erhalten. Diese Natriumverbindungen addiren sich an ein anderes Molekül Keton und geben ein Pinakon:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 + R-\underset{|}{C}(ONa)-R_1 = R-\underset{|}{\overset{ONa}{C}}-R_1$$
$$\quad\quad\quad

# Ueber die wasserfreie Akrylsäure;

von

Einar Biilmann.

Am Schlusse meiner Abhandlung über die Darstellung der Akrylsäure aus Allylalkohol[1]) habe ich bemerkt, dass ich mit der Darstellung der wasserfreien Akrylsäure aus der trockenen Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Metallen beschäftigt war. Obschon es mir nicht gelungen ist, eine produktive Darstellungsweise auszuarbeiten, darf ich hier meine Resultate darlegen, weil sie wohl von Interesse sind. Denn die bisher angewandte Methode zur Darstellung der wasserfreien Akrylsäure, nämlich die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf das trockene Bleisalz ist hier wie immer lästig und garantirt nicht eine wasserfreie Säure, indem das Bleiakrylat leicht etwas basisch erhalten wird. Besonderes Interesse bekommt die Methode, die ich unten beschreiben werde, indessen dadurch, dass sie eine Akrylsäure mit einem höheren Schmelzpunkte giebt, als die auf anderen Wegen dargestellten Präparate zeigen.

Bekanntlich spaltet die Dibrompropionsäure in wässriger Lösung durch Einwirkung von Jodkalium oder Metallen leicht die beiden Bromatome ab. Auf dieselbe Weise reagirt die wasserfreie Säure beim Erwärmen mit Metallen. Will man dabei die freie Akrylsäure gewinnen, so ist das Metall selbstverständlich so zu wählen, dass es die Bromatome wohl abspalten kann, die gebildete Akrylsäure dagegen nicht unter Salzbildung und Wasserstoffentwicklung bindet. Ich habe verschiedene Metalle geprüft und so gefunden, dass Zink mit der Akrylsäure Wasserstoff entwickelt, während reducirtes Kupfer und molekulares Silber (nach Stas dargestellt) das Brom abspalten und von der Akrylsäure nicht angegriffen werden.

Bei Versuchen mit Silber habe ich gefunden, dass eine sehr unreine, stark bromhaltige Akrylsäure erhalten wird, und da man einen grossen Ueberschuss von Silber anwenden muss, ist diese Methode nicht zu empfehlen. Bessere Resultate habe ich dagegen mit frisch reducirtem Kupfer erreicht.

Bei einigen Versuchen, bei denen mir Herr stud. mag. Bjerrum behülflich war, sowohl bei der Darstellung des Rohmaterials, der $\alpha\,\beta$-Dibrompropionsäure, als bei der Umwandlung derselben in Akrylsäure, haben wir dann gefunden, dass die wasserfreie Akrylsäure sich auf folgendem Wege darstellen lässt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 215. — In meiner Note zu Herrn Wöhlk's Abhandlung, S. 203, steht fehlerhaft unlösliches Silber statt lösliches Silber.

200 Grm. auf dem Wasserbade getrocknete Dibrompropionsäure werden in einem Rundkolben von $^1/_2$ Liter Inhalt mit 140 Grm. reducirtem Kupfer[1]) gemischt. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, und in dem Stöpsel wird ein mit Kupferstreifen gefüllter, etwa 20 Ccm. hoher Aufsatz angebracht. Der Aufsatz wird mit einem Thermometer versehen und durch das Seitenrohr mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden. Der ganze Apparat wird nun mit Kohlensäure gefüllt, um eine Oxydation des Kupfers zu verhindern.

Die Mischung wird mit einem Bunsenbrenner direct erhitzt, wodurch die Dibrompropionsäure schmilzt und mit dem Kupferpulver reagirt. Die Reaction verläuft unter grosser Wärmeentwickelung und so, dass Kupferbromür gebildet wird:

$$CH_2Br.CHBr.COOH + 2Cu = CH_2:CH.COOH + Cu_2Br_2.$$

Die gebildete Akrylsäure wird im Vacuum bei 30—50 Mm. abdestillirt, indem der Kolben in einem Paraffinbade erhitzt wird. Nach beendigtem Abdestilliren kann man wieder bei gewöhnlichem Drucke erhitzen, um einen Rest von Dibrompropionsäure in Reaction zu bringen, und dann wieder in Vacuum die so gebildete Akrylsäure abdestilliren.

Das Destillat wird nun umdestillirt, indem man den unter 160° destillirenden Theil aufsammelt. Derselbe wird fractionirt: eine Fraction unter 125° und eine andere Fraction bei 125° bis 142° werden getrennt aufgesammelt. Sie enthalten beide eine Spur von Brom, durch Kochen mit halogenfreiem Natron, Säuern mit Salpetersäure und Prüfung mit Silbernitrat nachweisbar. Die bei 125°—140° siedende Fraction erstarrt bei der Kühlung in Eiswasser. Durch Kochen mit Kupferpulver wird sie von Brom völlig befreit, und wenn sie nun destillirt wird, so geht die Hauptfraction, welche für sich gesammelt wird, bei 139°—142° über. Sie ist bromfrei; in entgegengesetztem Falle muss sie wieder mit Kupfer gekocht werden. Die Ausbeute an wasserfreier Akrylsäure war höchstens 25% von der theoretischen. Daneben werden indessen einige unreine Fractionen erhalten, die zur Darstellung akrylsaurer Salze dienen können.

Die so gewonnene Akrylsäure habe ich auf verschiedene Weise untersucht. Das Präparat wurde durch verschiedene Reactionen als Akrylsäure identificirt.

Eine Probe wurde in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die Lösung wurde dann mit Silbernitrat

---

[1]) Es ergab sich — leider unter Verlust grosser Mengen Dibrompropionsäure —, dass reines Kupfer nicht gut reagirt. Bei den Versuchen wurde daher ein aus eisenhaltigem Kupferoxyd dargestelltes Kupferpulver angewendet.

gefällt und die Silbermenge in dem ausgeschiedenen Salze bestimmt.

0,1363 Grm. enthielten 0,0825 Grm. Silber, das sind 60,53 %; akrylsaures Silberoxyd erfordert 60,31 %.

(Die Löslichkeit des Silberakrylats in Wasser habe ich übrigens früher in einem anderen Präparate zu 1,059 Grm. in 100 Grm. Wasser bei 11° gefunden.)

Eine wässrige Lösung des Präparats wurde mit Bleicarbonat gekocht, und die Lösung schied dann beim Eindampfen und Erkalten weisse Nadeln von Bleiakrylat aus.

Eine Probe der Akrylsäure wurde mit überschüssigem Bromwasser versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu schönen Tafeln von Dibrompropionsäure.

Endlich wurde eine Probe mit Wasser sehr verdünnt und mit Mercuronitrat versetzt; ich bekam dabei die in meiner früheren Abhandlung beschriebene charakteristische Reaction, indem Mercuroakrylat gefällt wurde.

Mit dem auf diese Weise als Akrylsäure identificirten Präparate wurden der Schmelzpunkt und der Siedepunkt bestimmt.

Schmelzpunkt. Die Akrylsäure wurde in ein Reagensrohr gebracht und ein kleines, zuverlässiges Thermometer darin eingestellt. Die Säure wurde nun in Eiswasser bis 5° gekühlt; durch Schütteln schied sich eine reichliche Menge schöner, glänzender Nadeln aus, und das Thermometer zeigte nun 10,1°—10,2°. Dies wurde mehrmals wiederholt, indem verschiedene Mengen der Akrylsäure zur Krystallisation gebracht wurden: das Thermometer zeigte stets 10,1°—10,2°. Die Akrylsäure wurde nun so lange gekühlt, bis ungefähr die Hälfte derselben auskrystallisirt war; der noch flüssige Theil wurde dann von den Krystallen gegossen: sowohl die Krystalle als auch die Mutterlauge hatten indessen denselben Schmelzpunkt 10,1°—10,2°.

Dieser Schmelzpunkt ist bedeutend höher, als man ihn früher gefunden hat. Nach Linnemann[1]) soll die Akrylsäure bei + 7° erstarren und bei 141° sieden, während Wöhlk[2]) für eine aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoffgas dargestellte Säure den Schmelzp. 6° und den Siedep. 139°—144° angiebt. Die untersuchten Präparate sind indessen gewiss wasserhaltig gewesen, wovon der niedrigere Schmelzpunkt herrührt. Dies scheint sich auch aus Folgendem zu ergeben.

Die oben untersuchte Akrylsäure wurde durch einen Unfall feucht, und sie zeigte nun den Schmelzp. 9,2°. Durch fractionirte Krystallisation wurde sie indessen in drei Fractionen getrennt, von denen die eine den Schmelzp. 6,8° zeigte,

[1]) Ann. Chem. 171, 294. [2]) Dies. Journ. [2] 61, 213.

während die andere bei 10° schmolz und die dritte endlich den Schmelzp. 10,1°—10,2° hatte.

Dieses in Verbindung damit, dass das ursprüngliche Präparat sich nicht in Fractionen mit verschiedenen Schmelzpunkten trennen liess, scheint mir zu zeigen, dass man auf die angeführte Weise eine sehr reine, wasserfreie Akrylsäure bekommen kann. Durch langsames Kühlen in Eiswasser erhält man die krystallisirte Akrylsäure als centimeterlange, schief abgeschnittene prismatische Säulen oder als dicke, fast quadratische Tafeln.

Siedepunkt. Eine Akrylsäure mit dem Schmelzp. 10,1° bis 10,2° destillirt constant bei 140,8°—141°; die Temperatur wurde mit einem kleinen Thermometer, dessen Quecksilber von den Dämpfen ganz umgeben war, ermittelt. Durch heftiges Kochen wird die wasserfreie Säure etwas polymerisirt unter Bildung eines weissen Körpers, welcher nicht näher untersucht wurde.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1900.

---

# Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction;

von

**H. Kronberg.**

J. Boeseken[1]) hat nachgewiesen, dass das Aluminiumchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Reaction im Gegensatz zu der von Friedel und Gustavson geäusserten Ansicht zuerst nicht auf den Kohlenwasserstoff, sondern auf das Säurechlorid einwirkt und dass sich hierbei wohl charakterisirte Zwischenprodukte bilden. So bildet sich, wie Boeseken nachwies, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zunächst das auch schon anderweit dargestellte Additionsprodukt von Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid, $C_6H_5COClAlCl_3$, und darauf in Folge der Reaction dieses Additionsproduktes mit dem Benzol unter Abspaltung von Salzsäure das Additionsprodukt von Benzophenon mit Aluminiumchlorid, $C_6H_5CO.C_6H_5AlCl_3$, nach der Gleichung:

$$C_6H_5COClAlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5CO.C_6H_5AlCl_3 + HCl.$$

Das letzterwähnte Additionsprodnkt liefert dann mit Wasser ganz glatt das Benzophenon unverbunden, indem das Aluminiumchlorid vom Wasser gelöst wird.

Boeseken hat nun keine Erklärung für die höchst auffällige Thatsache gegeben, dass hier ein als einfaches Additions-

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Pas et de la Belge. 19, (1900), p. 19.

produkt angesprochener Körper: das sogenannte Additionsprodukt aus dem Säurechlorid und dem Säurechlorid, im Beispiel $C_6H_5COClAlCl_3$, sich völlig anders als seine Componenten verhält, indem nur das sogenannnte Additionsprodukt mit Kohlenwasserstoffen reagirt, das Säurechlorid allein aber durchaus nicht. Wenn wirklich ein einfaches Additionsprodukt vorläge, wäre dies völlig unerklärlich, da nach der allgemeinen Erfahrung einfache Additionsprodukte bei Reactionen das Verhalten ihrer Componenten zeigen, so z. B. die grosse Zahl der einfachen Doppelsalze aller möglichen Metalle. Ganz anders liegt die Sache, wenn, wie aus zahlreichen neueren Untersuchungen über die Bildung labiler Zwischenprodukte bei scheinbar einfachen organischen Reactionen, z. B. der Bildung von aromatischen Aldehyden durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, oder der Reduktion aromatischer Amine unter vorübergehender Bildung von Phenylhydroxylamin, hervorgeht, das sogenannte „Additionsprodukt" ein **wirkliches Zwischenprodukt** sein sollte, aus dessen Constitution das leichte Reagiren mit Kohlenwasserstoffen nachzuweisen wäre.

Dieser Fall aber liegt hier in eclatanter Weise vor, und es lässt sich nachweisen, dass hier ein ganz gesetzmässiger einfacher Austausch der Atome, so einfach wie bei jeder glatten Substitution oder Wechselzersetzung, ohne jede Umlagerung von Atomen stattfindet.

Die Erklärung liegt in dem Aufschliessen der Doppelbindung des Carbonyls C:O des Säurechlorids, z. B. des Benzoylchlorids $C_6H_5COCl$, durch das Aluminiumchlorid $AlCl_3$ in Folge der bekannten ausserordentlich grossen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff, bei gleichzeitiger Gelegenheit zur Bindung von Chlor durch Kohlenstoff. Die Aufschliessung sollte in folgender Weise erfolgen:

$$R.C:O + AlCl_3 = R.C(Cl).OAlCl_2$$

z. B. beim Benzoylchlorid:

$$C_6H_5.\overbrace{C(Cl):O}Cl + AlCl_3 = C_6H_5.\overbrace{C(Cl):OAlCl_2}Cl;$$

es bildet sich mithin ein Benzalchlorid, in welchem der Wasserstoff der Seitenkette durch einen Aluminiumoxychlorid-Rest $OAlCl_2$ ersetzt ist: $C_6H_5.CCl_2.OAlCl_2$.

Diese vorgenannte chemische Verbindung ist das sogenannte „Additionsprodukt" von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid. In ihr muss in gleicher Weise wie beim Benzotrichlorid wegen der Häufung der positiven Elemente an einem Kohlenstoffatom das Chlor am Kohlenstoff (und zwar beide Atome Cl, vgl. die Constitutionsformel) sehr reactionsfähig sein. In Folge dessen reagirt eins von den beiden Chloratomen mit

dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, z. B. des Benzols, und wird ein Cl-Atom durch den Kohlenwasserstoffrest, z. B. Phenyl $C_6H_5$, ersetzt, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CCl_2.OAlCl_2 + C_6H_5.H = HCl + C_6H_5.C.C_6H_5.Cl.OAlCl_2.$$

Dieses sogenannte „Additionsprodukt" von Benzophenon und Aluminiumchlorid ist in Wirklichkeit eine Verbindung von einem Diphenylmethanchloridrest $(C_6H_5)_2CCl$ mit einem Aluminiumoxychloridrest $OAlCl_2$.

Seine Reactionsfähigkeit muss geringer sein als beim Benzoylchlorid, da Chlor neben doppelt gebundenem Sauerstoff reactiver als neben negativen Radicalen wie $C_6H_5$ ist: $C_6H_5.\overbrace{C:OCl}$ reactiver als $C_6H_5.\overbrace{C:C_6H_5Cl}.Y$; mithin kann es auf Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, noch viel weniger als das gegen Benzol an sich indifferente Benzoylchlorid wirken. Es kommt daher die Reaction nach Bildung dieses sogenannten Zwischenproduktes glatt zum Stillstand: dasselbe kann nicht weiter auf Benzol einwirken.

Hieraus erklärt sich in überaus einfacher Weise der glatte Verlauf der Umsetzung unter der von Boeseken beobachteten Bildung von nur 1 Molekül Chlorwasserstoff.

Die leichte Zersetzung des sogenannten Additionsproduktes von Benzophenon und Aluminiumchlorid durch Wasser steht in bestem Einklang mit der Zersetzung des Benzophenonchlorids $(C_6H_5)_2CCl_2$ durch heisses und selbst kaltes Wasser[1]), wie folgende Parallele zeigt:

A) $(C_6H_5)_2CCl_2 + H_2O = 2HCl + (C_6H_5)_2CO$ Benzophenon

B) $(C_6H_5)_2CCl.OAlCl_2 + H_2O = HCl + (C_6H_5)_2CO + HOAlCl_2$ Benzophenon.

Es bildet sich dabei unter B neben Salzsäure zunächst dasjenige Aluminiumoxychlorid: $HOAlCl_2$, welches nach den Untersuchungen von Liechti und Suida[2]) sich gegen Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ besonders charakteristisch verhält und danach eine besonders stabile Configuration besitzt. Dieses stabile Aluminiumoxychlorid $Al.OH.Cl_2$ setzt sich mit der Salzsäure je nach der Concentration der entstehenden Lösung zu Aluminiumchlorid und Wasser um: $AlOHCl_2 + HCl = H_2O + AlCl_3$ oder bleibt in einem Zustande der theilweisen Dissociation gelöst.

Im Vorstehenden ist für die beiden Reactionsstufen der Friedel-Crafts'schen Reaction, welche bezüglich der Rolle des Aluminiumchlorids nicht aufgeklärt werden konnte und daher den sogenannten Contactwirkungen an die Seite gestellt wurde, eine völlig befriedigende einfache Erklärung auf Grund der neuesten experimentellen Untersuchungen gegeben worden.

[1]) Pauly, Ann. Chem. 187, 217.

[2]) Mittheil. d. technol. Gewerbe-Museums, Wien 1888, Heft 1.

# Etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Sigeln*) zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen[1]);

von

**Paul Diergart.**

Die Ansichten über die chemischen Elemente haben im Laufe der Zeit sehr gewechselt. Ihrer Benennung liegen wesentlich gleiche und ähnliche Beziehungen zu Grunde.

Die heutigen Elemente sind benannt worden

1. nach der Eigenschaft:
   a) im Elementarzustand:
      $\alpha$) physikalisch: *argentum*, *aurum*, Gold, Blei, *plumbum*, Eisen, *platina*, *chlorum*, *iodum*, *phosphorus*, *radium*, *stannum*, *ferrum*, *hydrargyrum*, Quecksilber, Zink, *zincum*.
      $\beta$) physiologisch: *bromum*, Stickstoff, *azotum*.
      $\gamma$) chemisch: *nitrogenium*, *oxygenium*, Sauerstoff, Wasserstoff, *hydrogenium*, *argon*.
   b) im Verbindungszustand:
      $\alpha$) physiologisch: Schwefel, *glucinium*, *osmium*.

---

[1]) Die vorliegende Arbeit ist veranlasst worden durch die Abhandlung des Herrn Dr. Berendes über „Die Namen der Elemente“ (Chem.-Ztg. 1899, Nr. 11), welche einer wissenschaftlichen etymologischen Grundlage entbehrt und nur eine äusserliche Zusammenstellung der bekanntesten Erklärungen nach der Buchstabenfolge darbietet. Ich werde daher bei Besprechung der einzelnen Benennungen wiederholt auf die genannte Arbeit, sowie auf diejenige des Herrn Dr. Freudenberger zurückkommen müssen, welcher derselben eine auch nicht einwandfreie Erwiderung hat zu Theil werden lassen. — Am Schlusse befindet sich das Verzeichniss der Abkürzungen und der benutzten Quellen.

*) Ich habe den Ausdruck Sigel statt Zeichen gebraucht für die zur Bezeichnung der Elemente gewählten Buchstaben, um jede Verwechselung mit der alchimistischen Bezeichnungsweise durch Kreise, Halbmonde u. s. w. auszuschliessen.

β) physikalisch: *chromum, iridium, rhodium, praseodym, thallium, indium, caesium, rubidium.*

2. nach der Art und Weise ihrer Entdeckung: *lithium, tellurium, helium, lanthanium, kryptonium, dysprosium, decipium, neon, neodym, xenon.*
3. nach Stoffen, in denen sie vorkommen: *arsenum, antimon, stibium; molybdaenum, borum, zirconium, carbonium,* Kohlenstoff, *fluor, barium, natrium, kalium; aluminium, silicium, calcium,* Wolfram. *samarium, holmium, cadmium, manganium, magnesium, beryllium, strontium, yttrium, erbium, terbium, ytterbium.*
4. nach dem Orte des Vorkommens: *cuprum,* Kupfer, *ruthenium, scandium, thulium, germanium, gallium, polonium.* Wismuth, *bismutum.*
5. nach mythischen und sagenhaften Personen: *vanadium, thorium, titanium, uranium, cerium, palladium; tantalum, niobium.*
6. sinnbildlich: *selenum,* Kobalt, *cobaltum,* Nickel, *niccolum.*
7. nach Forschern: *gadolinium, philippium, mosandrium.*
8. nach keinem der angeführten Gesichtspunkte lassen sich behandeln: Zinn, Silber, *sulfur.*

Die aristotelisch-naturphilosophische Anschauung von der Vierzahl der Elemente[1]) ist fast 2000 Jahre im grössten Ansehen geblieben und noch in der scholastischen Philosophie der Abendländer bis ins 16. Jahrhundert hinein grundlegend gewesen. Erst dann hat sie Abänderungen nach Art und Zahl der Elemente erfahren.

Boyle hat als erster die Frage nach den Elementen in dem Sinne aufgefasst, wie sie noch jetzt wenigstens grundsätzlich behandelt wird, nämlich nur die für die Chemie nicht weiter theilbaren Bestandtheile der Materie Elemente zu nennen. Solcher Elemente sind nach der neuesten Forschung ungefähr 75 (gegen 64 i. J. 1863) bekannt. Ihr Vorhandensein sowohl

[1]) Vierzahl der Elemente nach der pythagoräischen Vorliebe für die heilige Tetraktys, s. Hermann Diels, Elementum, Leipzig 1899.

wie ihre weitere Theilbarkeit, namentlich in Bezug auf einige seltenere wird von maassgebender Seite sehr in Frage gestellt.

Der Benennung dessen, was man Elemente genannt hat, haben alle Zeit ihre Eigenschaften, sinnbildliche Uebertragungen und Beziehungen anderer Art zu Grunde gelegen. Schon die vier aristotelischen *πῦρ καὶ ὕδωρ καὶ γαῖα καὶ αἰθήρ* sind etymologisch hierauf zurückzuführen. Im Einzelnen hierfür den genauen Beweis zu bringen, würde zu weit führen. *Πῦρ* kann nach Pott als Sinnbild der reinigenden Kraft des Feuers hingestellt werden, *ὕδωρ* ist das, womit benetzt wird, *γαῖα-γῆ* kann sinnbildlich als „milchende Kuh" aufgefasst werden, und *αἰθήρ* bedeutet wahrscheinlich die durchs Brennen gereinigte, obere reine Luft.[1]) Die *tria principia* des Basilius Valentinus: *mercurius et sulfur et sal*, Quecksilber, Schwefel und Salz, und die fünf Principien des Le Fèvre (traité de la chymie 1660): Wasser oder Phlegma, geistiges oder merkurialisches Princip, schwefliges oder öliges Princip, Salz und Erde werden sich grossentheils im Laufe der Ausführung etymologisch auf ähnliche Beziehungen zurückführen lassen. Besonders ist dies der Fall bei der Benennung unserer heutigen Elemente. Denn sie sind, wie ihre etymologische Untersuchung ergiebt, benannt worden nach ihrer Eigenschaft, ferner nach der Art und Weise ihrer Entdeckung sowie nach Stoffen, in denen sie vorkommen. Auch Benennungen nach dem Orte, nach mythischen und sagenhaften Personen, und sinnbildliche Bezeichnungen finden sich gleichfalls neben denen nach verdienstvollen Männern, während einige wenige Benennungen sich nicht nach diesen Gesichtspunkten behandeln lassen.

## Bezeichnungen nach der Eigenschaft.

Vor allem anderen sind es die Eigenschaften, die bei der Benennung unserer Elemente die wichtigste Rolle spielen, und zwar diejenigen, welche sie sowohl wie ihre Verbindungen physikalisch und chemisch kennzeichnen.

Das Aussehen, die Farbe, hat dem *argentum* (Ag), einem der am frühesten bekannten Metalle[2]), den Namen gegeben, und

[1]) S. Curtius, „Grundzüge der griech. Etymologie", Leipzig 1866.
[2]) S. Nachtrag 1.

zwar nicht nur in der lateinischen, sondern auch in mehreren der älteren Sprachen. Dies ist namentlich sichtbar in der griechischen Bezeichnung *ἄργυρος*.

Nach Curtius und Weise[1]) hat das griechische Wort mit *argentum* eine Wurzel *ἀργ*, die sich im Sanskrit *arj-una* „licht", *raj-ata* „weiss", (W. arj. raj.) wiederfindet. Aehnlich ist es mit dem vielleicht noch früher bekannten *aurum* (Au), das wahrscheinlich mit *aurora* „Morgenröthe" zu einer Wortgruppe gehört. Diesem liegt nach Curtius die Skr.-W. *vas*, *uschati*, „brennen, leuchten" zu Grunde. „Vas" ist vermuthlich gleich der durch Zulaut entstandenen W. *aus (aus-osa, aurora*, „Morgenröthe") der europäischen Völker. Den germanischen Völkern ist bei diesem Metalle mehr das Gelbe als das Rothe ins Auge gefallen. Deshalb liegt in ihren Sprachen die W. *ghel* mit der Urbedeutung „gelb sein" zu Grunde. Hiervon ist nach Kluge[2]) augenscheinlich unser nhd. „Gold" eine participiale Ableitung. [Skr. *hari*, *harita*, „gelb", *hiranya* „Gold", lit. *geltas* „gelb"]. Das germanische *blîwa*, ahd. *blîo* (für *blîw*) mhd. *blî* (Gen. *blîwes*) nhd. „Blei" ist nach Persson[3]) mit dem lit. *bleivas* „licht, klar" verwandt.

Schon die Alten haben an diesem Metalle die Eigenschaft des Abfärbens wahrgenommen. Deshalb ist es schon im Skr. *bahu-mala* eig. „sehr schmutzig" benannt worden. Hieraus ist nach Curtius und Weise das gr. *μόλυβος* und das lat. *plumbum* (Pb) entstanden.[4])

---

[1]) „Die griechischen Wörter im Latein", Leipzig 1882.

[2]) Kluge, Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache, Strassburg 1899, 6. Aufl.

[3]) Bezzenberge's Beiträge zur Kunde der idg. Sprachen, 1877 ff., 19, 273.

[4]) Die Aufstellung einer wahrscheinlichen Stammform unterbleibt aus Gründen der Vorsicht. Jedenfalls ist die ursprüngliche Uebereinstimmung von *μόλυβος* und plumbum zweifellos. *μόλυβος* = plumbum, das für ein ursprüngliches mlumbum steht. Es bleibe unerörtert, ob der Uebergang von m in p nur Dissimilation ist, oder ob sich erst aus dem Stimmton des m ein p, bezw. ein o (also mplu wie Fähn(d)rich entwickelt hat, vor dem nachher m geschwunden ist.

Plumbum hingegen auf eine Onomatopöie zurückzuführen, um die Schwere des Metalles zu bezeichnen, wie Berendes thut, kann keinerlei Unterstützung finden und fällt in sich zusammen. Der technische Ausdruck Onomatopöie ist hier überhaupt nicht am Platze.

Auch das Eisen hat nach Grimm[1]) und Kluge vielleicht von seinem Aussehen, bezw. seiner äusseren Aehnlichkeit mit Eis (Glanz) seinen Namen. [got *eisarn*, ahd. *isarn*, später *isan*, mhd. *isen*, asächs. *isarn*, anord. *jarn* für *iarn*, schwed.-dän. *jern*.] In diesen Formen haftet das *rn*, während das *s* der ersten Silbe unterdrückt erscheint (vergl. lat. *pomum* für *posmum*). „Sie schliessen sich an ans ir. *iarran*, *iarun*, welsch. *heiarn*, arm. *houarn*, was um so mehr bedeutet, als sich auch zwischen *eis* und kelt. *eirr*, *eira* Einstimmung findet. Für *eisarn* bleibt also auch die für *eis* angenommene Wurzel glaublich. Wie der Krystallstein wörtlich aus gefrorenem Wasser entsprang, konnte auch der Glanz des Metalles auf Eis zurückgeführt werden. Abgelegen sind die Ausdrücke urverwandter Sprachen lat. *ferrum*, ital. *ferro*, span. *hierro*, frz. *fer*, gr. σίδηρος u. s. w.“ Dies Grimm's Ansicht. Gleichfalls fraglich ist nach Kluge Verwandtschaft mit ahd. *êr*, got. *aiz*, lat. *aes*, „Erz“. — Auch auf eine äussere Aehnlichkeit mit einem anderen Körper zurückzuführen ist die Benennung des Elementes Platina (Pt). In Spanien um die Mitte des 18. Jahrh. wieder der Gegenstand chemischer Untersuchungen, ist es wegen seiner Aehnlichkeit mit dem span. plata = Silber nach dessen Verkleinerungswort platina so genannt worden. Es hat den Beinamen *del Pinto*, weil man zuerst sein Vorkommen im Goldsande des Flusses Pinto in Neu-Granada beobachtet hat.[2]) Die Annahme Platina del Tinto nach Rio del Tinto in Andalusien hat sich nicht bestätigt.

Ebenso wie das Platin ist auch das *chlorum* (Cl), lange bevor ihm seine jetzige Benennung zu Theil geworden ist, der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Bis zu Anfang unseres Jahrhunderts unter der Bezeichnung „oxydirte Salzsäure“ bekannt, ist es in England wegen seiner grünlichgelben (= χλωρός) Farbe „*Chlorine*“ oder „*chloric gas*“ genannt worden. In Frankreich hat man es zu *chlore* abgekürzt, dem dann unsere Benennung „Chlor“ entnommen ist. Das ihm chemisch sehr ähnliche *iodum* (J) Jod dagegen hat von Anfang an, wo darüber Mittheilungen gemacht worden sind, stets diese Bezeichnung gehabt. Erst zu Anfang unseres Jahrhun-

[1]) Deutsches Wörterbuch, Leipzig 1878.

[2]) S. Herm. Kopp, „Geschichte der Chemie“, Braunschweig 1843.

derts in Frankreich entdeckt, ist ihm dort dieser Name wegen der violetten Farbe seines Dampfes (ἰωειδής = veilchenfarbig) gegeben worden.

Wie bei diesen Elementen das Aussehen bezüglich ihrer Benennung maassgebend gewesen ist, so ist der *phosphorus* (P) Phosphor durch seine Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, zu seinem Namen gekommen (φῶς „Licht"; φέρειν „bringen", also „Lichtbringer").

Im vorigen Jahrhundert hat man unter „Phosphor" allgemein jeden Körper verstanden, der diese Eigenschaft zeigt. Insonderheit ist der bononische Leuchtstein (Schwerspat), der bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen Litheosphorus (aus *litheophosphorus* „steinerner Lichtträger") beschrieben ist, so benannt worden, ferner der in Deutschland hinsichtlich dieser Eigenschaft bekannt gewordene wasserfreie salpetersaure Kalk. Bald hat sich dann der Name auf den jetzt als „Phosphor" bezeichneten Körper beschränkt. Der Eigenschaft, optisch aktive Strahlen auszusenden, verdankt das vor Kurzem gefundene „Radium" seinen Namen, von *radius*, Stab, Speiche übertr. Strahl.

Nicht minder als die optischen sind die mechanischen Eigenschaften der Elemente bei ihrer Benennung ins Gewicht gefallen. Das lat. *stagnum*, das nach Vanicek[1]) dasselbe ist wie *stannum* (Sn), geht nach Curtius und Vanicek vielleicht auf die Skr.-Wörter *stha* „stehen, Standhalten" und *sthâvara* „fest, beständig" zurück, über kelt. stean, stan.[2]) *Stannum* wäre somit als der verkörperte Begriff des Festen anzusehen.[3])

Vielleicht bedeutet *ferrum* (Fe) nach Hintner[4]) dasselbe. Er bringt es mit *fertum* in Zusammenhang, dem das skr. *dhṛti* „Festigkeit" zu Grunde liegen könne. Gerade über *ferrum* sind die Ansichten der Etymologen sehr verschieden. Nach Vanicek bedeutet es gleichfalls das „Starre", indem er

[1]) „Etym. Wörterb. der lat. Sprache". Leipzig 1881.

[2]) Vgl. Heinrich Leo, „Angelsächsischer Glossar". Halle 1872.

[3]) Das stannum bei Plinius ist, wie bereits Kopp festgestellt hat, nicht Zinn, sondern wahrscheinlich eine Bleilegirung gewesen. Plin. „(stannum) fit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique (Zinn und Blei) paribus libris." Stannum = Zinn nachweisbar erst seit dem 4. Jahrh.

[4]) Kleines Wörterb. der lat. Etymologie. Brixen 1873.

es mit skr. *harsh* „starr, steif werden“ zusammenbringt. Weise möchte an semitischen Ursprung glauben, Entlehnung aus hebr. *barzel* (Eisen) = assyr. *parzilla* = sumerisch *barzal*, was sehr wenig einleuchtet.

Einfacher liegen die etymologischen Verhältnisse beim *Hydrargyrum* (Hg), einer Benennung, die sich zuerst bei Plinius findet. Er versteht darunter das aus Zinnober künstlich dargestellte Quecksilber. Hydrargyrum steht offenbar mit dem gr. zuerst von Dioskorides (1. Jahrh. n. Christus) beschriebenen *ὑδράργυρος* in Verbindung, das nichts anderes als eine Zusammenziehung von *ὕδωρ* und *ἄργυρος* (Wasser, Silber) ist. Plinius bezeichnet das gediegen vorkommende Quecksilber, vielleicht im Anschluss an das gr. *ἄργυρος χυτός*, als *argentum vivum*, von dem unser „Quecksilber“ eine einfache Uebersetzung ist. Denn *queck* ist das nd. *quick* (engl. *quiek*, hd. keck) = lebendig, lebhaft. „Quecksilber“ ist also lebendiges Silber, d. h. ein in Farbe und Glanz dem Silber ähnliches Metall, das jedoch nicht wie dieses fest, sondern flüssig ist.

Gleichfalls germanischen Ursprungs ist jedenfalls unser erst nhd. „Zink“. Es kommt zuerst vor bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In seinem „Triumphwagen des Antimonii“ schreibt er: „Es wird auch wohl ohne die“ (gleich ausser den) „gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den *tribus principiis*“ (Salz, Schwefel, Quecksilber) „als Vitriol oder anderes mehr, als Cobolt, Zincken — —.“ Allerdings versteht er hiernach unter dem „Zincken“ nicht ein eigentliches Metall. Dass es jedoch dasselbe wie unser metallisches Zink ist, erhellt aus einer Stelle bei Paracelsus. In seinem „Traktat von Mineralien“ schreibt er: „also ist noch ein Metall, als der Zincken; derselbig ist unbekannt in der Gemeine und ist dermassen ein Metall einer sonderlichen Art, — —.“ Dieser „Zincken“ hängt nach Kluge jedenfalls mit „Zinn“ zusammen, an das bei der Entlehnung ins Slavische ein slav. Suffix k getreten, mit dem es als „Zink“ wieder ins Deutsche gedrungen wäre. Andere vermuthen Zusammenhang mit „Zincken“, weil das Zinn sich beim Schmelzen in Zincken ansetze.[1])

[1]) Berendes' Ansicht, das lat. *cincinnus* „gekräuselt“ wegen des blättrig-krystallinischen Bruches zur Erklärung herbeizuziehen, ist hinfällig.

Das dem Sigel Zn zu Grunde liegende zincum ist das ins Lateinische übertragene Zink. Es wird in Agricola's „*De natura fossilium*“ augenscheinlich zuerst gebraucht. Dort sagt der Verfasser nach der Besprechung des Galmei *(cadmia)*: „Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum vocant; — —. Zuicum dürfte sicherlich ein Schreibfehler sein statt Zincum, zumal in seinem „Bermannus“ die Bezeichnung zincum nochmals vorkommt.

Weniger physikalisch als physiologisch ist die Eigenschaft des *bromum* (Br) Brom, welche diesem Element den Namen gegeben hat. Wegen seines ihm eigenen Geruches ist es im Anfange unseres Jahrhurderts in Frankreich so benannt worden nach *βρῶμος* „Gestank“. Graham Otto[1]) drückt mit Recht sein Bedauern darüber aus, dass man das Brom nicht wie das Chlor und Jod nach der Farbe seines Gases benannt hat, was in Anbetracht seiner grossen Aehnlichkeit mit Chlor und Jod passender gewesen wäre. Gleichfalls physiologisch ist die Wirkung des Stickstoffs, dessen Ableitung sich von selbst ergiebt. In Frankreich wird dieses Element als *azote*, *azotum* (Az) bezeichnet, um gleichfalls an die erstickende Eigenschaft des Gases zu erinnern, aus *ζωτικὸς* „das Leben erhaltend“ und *α* privativum.

In der allgemeinen Bezeichnungsart heisst dieses Gas Nitrogenium (N), d. i. ins Lateinische übertragenes *nitrogène*. Diese Benennung liegt jedoch nicht seiner chemischen Eigenschaft in der belebten Welt wie beim „Stickstoff“ und „*azote*“, sondern diejenige in der unbelebten Welt zu Grunde, denn der Name *nitrogène* ist erst vorgeschlagen worden, nachdem man entdeckt hatte, dass das Gas an der Zusammensetzung der Salpetersäure theilnimmt. Daher aus *nitrum* „Salpeter“ (nicht *νίτρον* s. unter Na) und *γεννάω* = bilden.

Ein Bestandtheil sehr vieler Säuren ist das Oxygenium (O), das ins Lateinische übertragene *oxygène*. Diese Bezeichnung ist aus dem erwähnten Grunde (*ὀξὺς* = sauer) zuerst in Frankreich eingeführt worden für das unter dem Namen „Dephlogistirte Luft, Feuerluft oder Lebensluft“ bekannte Gas. Sie ist im Deutschen durch „Sauerstoff“ wiedergegeben

[1]) „Ausführl. Lehrb. der Chemie“, Braunschweig 1863.

worden, eine Benennung, die irrthümlicher Weise einen sauren, bitteren Geschmack desselben voraussetzen muss. Aehnlich zu verstehen ist unsere Benennung „Wasserstoff", der aber nur deshalb so heisst, weil er unter Sauerstoffaufnahme zu Wasser verbrennt. In Frankreich hat man dieses Gas daher *hydrogène* (H) genannt, etymologisch ähnlich wie *nitrogène* und *oxygène*. In der allgemeinen Bezeichnungsweise ist es durchs lat. *hydrogenium* wiedergegeben worden. *ὕδωρ* = Wasser, *γεννάω* = bilden).[1])

In Bezug auf die chemische Verwandtschaft entgegengesetzte Eigenschaften hat das Element *argon* (A), was auch bei seiner Benennung berücksichtigt worden ist. *ἔργον* „Wirkung" und *α* privativum, also „ohne Wirkung". (Erst der neuesten Forschung ist es gelungen, Andeutungen dafür zu geben, dass es mit anderen Körpern in Verbindung tritt.)

Bei ihm sowohl wie bei allen bisher behandelten Elementen sind nur die Eigenschaften im Elementar-Zustand in Bezug auf ihre Benennung in Betracht gekommen, und es ist interessant, wie mannigfach auch die Eigenschaften ihrer Verbindungen ihre Benennung herbeigeführt hat.

Zwar chemischer Art, wie zuletzt, sind die in Frage kommenden Eigenschaften nicht, sie neigen mehr in das Gebiet der Physiologie und Physik hinüber. Unser nhd. Ausdruck „Schwefel" ist nach Kluge ohne Zweifel ein gemeingermanisches Wort: ndl. *zweafel*, angls. *sweſl*, schw. *swafvel*, got. *swibls*, Schwefel. Kluge sagt weiter darüber: „Wenn das agerm. *sweblaz* „Schwefel" nicht uralte Entlehnung aus irgend welcher unbekannten Quelle ist, darf man vielleicht an Zugehörigkeit zu der altindog. W. *swep* „schlafen" denken. (Skr. *svapnas*, lat. *somnus*, gr. *ὕπνος*); vgl. angls. *swebban* „tödten", anord. *svalfa* „tödten, einschläfern". „Schwefel" ist also eig.

[1]) Es ist ausgeschlossen, die Benennung „Wasserstoff" dem Umstande zuzuschreiben, dass das Gas aus dem Wasser dargestellt worden ist. Nach Kopp, Bd. 3, S. 262, ist die Bezeichnung hydrogen oder Wasserstoff i. J. 1787 in der antiphlogistischen Bezeichnungsweise aufgestellt worden. 1783 war entdeckt worden, dass sein Verbrennungsprodukt Wasser sei, nachdem man schon 1776 die Bildung von Wassertropfen beim Verbrennen des Gases beobachtet hatte. Erst 1789 ist der Wasserstoff aus dem Wasser hergestellt worden (Kopp, Bd. 3, S. 274).

„einschläfernder, tödtender Stoff", vom giftigen Dampfe des brennenden Schwefels ($SO_2$).

Das in Frankreich und England unter dem Sigel G *(Glucinium. Glucinum)* geführte Element Beryllium, von dem später die Rede sein wird, hat diese Benennung nach dem süssen (= *γλυκύς*) Geschmack seiner Salze. Auf den eigenartigen Geruch des flüchtigen Osmiumoxyds ist die Benennung des Elementes *osmium* (Os) von *ὀσμή* = „Geruch", *ὀσμεῖν* „riechen" zurückgeführt worden.

Noch weniger physiologisch als vielmehr physikalisch sind die Eigenschaften, die der Benennung derjenigen Elemente zu Grunde liegen, deren Salze sich durch schöne Färbung auszeichnen. Vor allen sind es die Chrom- und Iridiumsalze, denen eine prachtvolle Verschiedenheit der Farbe eigen ist. Besser noch als in der Bezeichnung *chromum* (Cr) von *χρῶμα* „Farbe" ist dies im Namen *iridium* (Ir) wiedergegeben worden, die dem gr. *ἶρις* = „Regenbogen" entnommen ist. Weniger verschieden in der Farbe sind die Salzlösungen des Elementes *rhodium* (Rh). Der Entdecker hat diesen Namen gewählt vom gr. *ῥοδόεις* = rosig, weil die sauren Lösungen seiner Salze in der Regel rosenroth sind. Die lauchgrüne Farbe der *Praseodym* (Pr)-Salze hat diesem Element vom gr. *πράσον* = Lauch den Namen gegeben. Es ist das lauchgrüne Dym, als Bestandtheil des früher als Element aufgefassten Didyms, von *δίδυμοι* = Zwillinge, weil sich dies stets in Gesellschaft der später zu besprechenden Elemente Cer und Lanthan findet.

Hierher gehören auch die Elemente, die spectral-analytisch entdeckt und nach ihren Hauptspectrallinien benannt worden sind, die ihre Salze und auch theils sie selbst im Bunsenschen Spectralapparat liefern. Daher der Name des Elementes *thallium* (Th) von *θαλλός* „grüner Zweig", *θαλλεῖν* „blühen".[1])

Ebenso hat das Element *Indium* oder Indigum (In) nach der indigoblauen Linie seinen Namen. Die Heimath der blauen Indigopflanze ist Indien, ihre Benennung daher örtlich. Gleichfalls blau, jedoch heller als die des In ist die Hauptlinie des *caesium* (Cs) von *caesius* „bläulichgrau".

[1]) Seine Benennung nach Berendes dem Umstande zuzuschreiben, dass es als „Zweig, Schössling" in dem Flugstaube des gerösteten Schwefelkieses entdeckt worden ist, beruht auf einem Irrthum.

Die dunkelrothe Linie (*rubidus* = dunkelroth) hat dem Element *rubidium* (Rb) seinen Namen gegeben.

## Benennungen nach der Art und Weise der Entdeckung.

Ein noch schöneres Roth liefert das Lithium (Li), dessen Benennung jedoch nicht diesem Umstande zuzuschreiben ist. Sie ist vielmehr auf die Art und Weise seines Vorkommens zurückzuführen. Nachdem der Entdecker die alkalische Eigenschaft des Elementes festgestellt hatte, hat er es als Begleiter von Kali und Natron vergeblich in Pflanzenaschen gesucht, hat es vielmehr nur in Mineralien gefunden. Daher hat er seine ausschliessliche Zugehörigkeit zum Mineralreiche angenommen und ihm nach dem gr. λίθος „Stein", λίθειος „steinern" den erwähnten Namen gegeben. Nachträglich ist es auch in Aschen von Pflanzen, z. B. der Runkelrübe, gefunden worden.

Ganz ähnlich liegen die etymologischen Verhältnisse beim Element *tellurium* (Te), das in Bezug auf sein gediegenes Vorkommen in der Erde (= *tellus*) so benannt worden ist. Das Gegentheilige besagt der Name des Elementes *helium* (He) vom gr. ἥλιος „Sonne". Denn dieses Element ist mittelst des Spectral-Apparates zuerst auf der Sonne und später erst auf der Erde entdeckt worden, wo es zu den seltensten und schwer zugänglichsten Stoffen gehört.

Der Begriff des Seltenen und schwer Zugänglichen ist auch bei der Benennung mehrerer, insonderheit der neuesten und noch fraglichen Elemente maassgebend gewesen. So sind die Namen der Elemente *lanthanium* (La) und *kryptonium* (Kr) vom gr. λανθάνειν, bezw. κρύπτειν „verborgen sein, verbergen" abzuleiten, weil sie sich so lange dem Auge des Entdeckers entzogen haben. Das schwer Zugängliche (δυσπρόσιτος) ist das *Dysprosium* (Dy). Dasjenige, welches den Entdecker irre geführt hat, ist das *Decipium* (Dp) von decipere, eig. „wegfangen" übertr. „bethören, durch den Schein betrügen, täuschen, irre leiten". *Neon* (Ne) ist das neue (νέος) Element und *neodym* (No) das neue Dym als anderer Bestandtheil des Didyms, von dem schon vorher die Rede gewesen ist. *Xenon* (X) ist im hochsiedenden Antheil des flüssigen Argon entdeckt und,

um auf sein seltenes Vorkommen überhaupt und seine Entdeckung im Argon besonders hinzudeuten, von ξένος „fremd" (Fremdling, Gast) so benannt worden. — Alles dies sind zwar alte, aber nach ihrem Sinne neue Wörter. Alte Wörter, die schon früher wesentlich dasselbe bedeutet haben, finden sich in den Namen unserer Elemente gleichfalls.

## Benennungen nach Stoffen, in denen die Elemente vorkommen.

Die metallischen Eigenschaften des elementaren *arsenum* (As) sind nach Albertus Magnus schon im 13. Jahrhundert, vielleicht auch noch früher, bekannt gewesen, denn er schreibt in seiner Schrift „*de alchymia*": „arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici". „*Arsenicum*" ist offenbar übernommen aus dem Griechischen. Hier findet es sich schon als ἀῤῥένικον und ἀρσένικον bei Aristoteles' Schüler Theophrast und bei Dioskorides, der darunter das Auripigment ($As_2S_3$) verstanden zu haben scheint. Cels. med. V, 5: auripigmentum, quod ἀρσένικον a Graecis nominatur. Gelbe Farbe ἀῤῥένικον = Operment s. John (Malerei der Alten), S. 128. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass dem Mineral jener Name sinnbildlich beigelegt worden ist wegen der stark giftigen Wirkung seines Röstproduktes, vom gr. ἄρσην, att. ἄῤῥην „männlich", ἀρσενικός „von männlicher Art". Denn wenn auch in der philosophischen Mystik das Wirksame im Gegensatz zum Leidenden zuweilen das Männliche (τὸ ἄῤῥεν) genannt wird, so liegt doch kein Grund vor, den Namen bei den Mystikern zu suchen. Die chemische Mystik ist fast 1000 Jahre später als Theophrast. Vor allem aber heisst der Stoff nicht ἄῤῥεν, sondern ἀῤῥένικον, d. h. etwas, was Bezug hat auf das Männliche. Es ist also wohl ein passendes Hauptwort als Träger zu suchen. Die mich persönlich am meisten befriedigende Ableitung, die zugleich allen Ansprüchen der Etymologie und des Sinnes entspricht, verdanke ich einer gütigen Privatmittheilung des Herrn Geh. Reg.-Raths H. Diels, ord. Prof. a. d. Univ. und ständiger Secretär der Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin. Er ergänzt χρῶμα und bezeichnet das Operment als Männerfarbe. Die ältere griechische Malerei arbeitet nur mit ganz wenig

Farben, darunter mit Gelb, das bei der Darstellung des Menschen so verwendet wird, dass es die sonnengebräunten Männer im Gegensatz zu den weiss (Bleiweiss) gemalten Weibern gelb tönt. Denn die in der Gynaikonitis eingesperrten Frauen stechen, wie noch heute im Orient, durch ihre Hautfarbe lebhaft von den Männern ab.

Von Kobell[1]) bringt Arsen mit einem arabischen arsa naki zusammen, das „ein tief in den Körper eindringendes Unglücksgift" sein soll, in Wirklichkeit aber in der arabischen Sprache nicht vorkommt. Hier dürfte eine Warnung am Platze sein, arabische Worte zur Vergleichung mit offenbar arischen Ausdrücken herbeizuziehen. Die semitische Rede und die arische Weise (früher indogermanische genannt) sind durchweg verschieden in ihren Stammformen. „Arsenik" kommt schon bei Plinius dem Aelteren (23—79 n. Chr.), also im ersten christlichen Jahrhundert in seiner berühmten, aus etwa 2000 griechischen Werken geschöpften „historia naturalis", XXXIII, 18 vor, also etwa sieben Jahrhunderte, bevor die arabische Litteratur in der Kulturgeschichte eine Rolle spielt. Zudem kennen die Araber sowohl als die Perser das Arsen als zirnuk (z = weiches s) und pers. zirne. Diese stammen offenbar aus dem Griechischen, r und s umgestellt. Es giebt freilich im Semitischen den Stamm razan „schwer gewichtig sein", auch giebt es rasan, Mehrzahl ersan „Schiffstau", aber quid hoc sibi vult? Wollte man in kühnem Schwunge vom „Schwer sein" Arsen ableiten, müsste man doch die historischen Mittelglieder zwischen der Antike und dem Mittelalter suchen. Leider ist das Buch *περὶ λίθων* des Aristoteles verloren gegangen, denn hier würden offenbar die Grundzüge der antiken Geologie und Mineralogie aufzudecken sein.

Eher arabischen Ursprunges ist der Name des Elementes Antimon. *Antimonium* kommt schon bei Constantinus Afrikanus (um 1100) zuerst vor. Daher ist seine Ableitung von „*antimonachum* — gegen den Mönch" in Bezug auf die bekannte Erzählung bei Basilius Valentinus (15. Jahrh.); endlich mal ad inferos zu schaffen. Zudem sagt er selbst in seinem „Triumphwagen des Antimonii" nach einer Be-

[1]) Gesch. d. Mineralogie, München 1864, S. 536.

sprechung des *stibium* ($Sb_2S_3$): „in der lateinischen Sprache hat man es bis auf den heutigen schwebenden Tag Antimonium geheissen." Ob das Antimon aus dem arab. das *(al)* „*it mid*" herzuleiten ist, erscheint der neuesten Forschung noch fraglich. Jedenfalls ist aber Zusammenhang vorhanden; denn nach Jakob[1]) bezeichnet *itmid* die Augenschminke nach ihrer Substanz und *kohl* die Augenschminke als Schönheitsmittel. *it mid* soll nach Fränkel[2]) auf das ägypt. mṣtm zurückgehen. Das gr. *στίμμι*, *στίβι*, (Schwefelantimon) führt er gleichfalls auf mṣtm zurück und leugnet mithin die bisher vertretene Entlehnung *a contrario* von *it mid* aus *στίμμι*. *στίμμι* und *στίβι* ist ins Lat. übergegangen als stimmi und stibi. Plin. 33, 101. „Stimi appellant, alii stibi, . . ." Hieraus ist *stibium* geworden, von dem das Sigel Sb herrührt. Das Zeitwort *στιβίζειν* „mit Spiessglanz schminken" bei Ezechiel in der Septuaginta-Uebersetzung des alten Testaments ist aus *στίμμι* gebildet worden und nicht umgekehrt: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμούς σου* (du schminktest deine Augen mit Spiessglanz).

Ebenso alt ist das gr. *μολύβδαινα*, das sich in unserem Molybdän (Mo) erhalten hat. Was Dioskorides unter *μόλυβδαινα* versteht, scheint wesentlich Bleiglätte gewesen zu sein, obwohl es eigentlich „Bleikugel" heisst. Allgemein ist augenscheinlich sowohl im Griechischen wie bei Plinius unter *molybdaena* ein bleihaltiger oder bleiartiger Körper verstanden worden, der ebenso abfärbt wie das *μόλυβος*, dessen Ableitung oben erwähnt ist. Später hat man darunter nur die Mineralien verstanden, die ebenso abfärben wie die Bleierze. Schliesslich hat sich die Bezeichnung nur auf den Molybdänglanz und den Graphit übertragen, die lange Zeit miteinander verwechselt und für gleichartig gehalten worden sind. Nach Feststellung der Verschiedenheit der beiden Mineralien ist in dem ersten das neue Element entdeckt worden, dem der alte Name Molybdän zu Theil geworden ist.

Vielleicht ähnlich liegen die etymologischen Verhältnisse des *borum* (Bo). Denn aus Geber[3]), bei dem sich das Wort

---

[1]) „Altarab. Beduinenleben", Berlin 1897.

[2]) „Die aramäischen Fremdwörter im Arabischen", Leiden 1886.

[3]) Eigentlich soll er Abu-Mussa-Dschafar-al-Sofi geheissen haben;

*borax* oder *baurach* wahrscheinlich zuerst findet, geht nicht deutlich hervor, ob dieser „Borax" mit unserem heutigen „borum" chemisch überhaupt etwas gemein hat, um so mehr als sein Landsmann Avicenna unter *baurach* unser fixes Alkali versteht.[1]) Die Annahme ist um so berechtigter, als Geber nach Kopp die Anwendung des baurach zu Glasflüssen erwähnt.[2]) Im Hebräischen ist unter dem Wortlaute borit wahrscheinlich Pottasche gemeint. „*borax*" hängt vielleicht mit dem arab. baraka „blitzen" zusammen. Der Blitz heisst darnach bark, das vom leuchtenden Stern vielfach gebraucht wird. Wie dem auch sei, jedenfalls hat das Bor seinen Namen vom Borax, ebenso wie vom Zirkon = Edelstein der Name des Elementes *zirconium* (Zr) herrührt. Dieses Edelsteines erwähnt schon Plinius (37, 153) unter der Benennung *circos*, das, was Weise bestätigt, dasselbe ist wie das gr. *κίρκος*. Plinius H. N. XXXVII, 153: „— ceritis cerae similis est, circos accipitri, corsoides canitiae capitis, .... gignitur in India (Ceylon) et Syene —." *Κίρκος* oder, was dasselbe bedeutet, *κύκλος* (W. *κυλ*, *κυρ*, Skr. ca-kr-a = rota, orbis) ist „Ring". Da nun der *Circos*-Krystall (Prismen mit pyramidalen Endflächen) nur im polarisirten Lichte ringförmige, mit blossem Auge nicht sichtbare Gebilde um die senkrechte Axe aufweist, so ist es ausgeschlossen, dass von dieser Eigenschaft der Name herrührt. (Narrata refero)[3]) s. Nachtrag 3.

Das lat. *carbo*, von dem das Element *carbonium* (C) seinen Namen hat, bringt Hintner mit *cremare* in Zusammenhang (W. *kar-*, *kal-*, „brennen, flammen", Skr. *çrā-* [aus *çar-*] kochen, *kal-ma-li* „das Flammen". Im Deutschen heisst das Element „Kohlenstoff". Das zu Grunde liegende „Kohle" (ahd. *kolo*)

---

aus der Abkürzung dieses Namens Dschafar soll im Munde der Abendländer Geber geworden sein, er hat im 8. Jahrhundert gelebt.

[1]) S. Kopp, Geschichte d. Chem. Bd. 3, S. 339. Leider ist es mir nicht gelungen, die Stellen bei Geber und Avicenna zu finden.

[2]) S. Kopp, Bd. 3, S. 339. Ferner s. Nachtrag 2.

[3]) von Kobell (S. 478) bringt Zirkon mit dem franz. jargon zusammen, was bei den älteren Schmuckhändlern einen diamantähnlichen Stein bedeutete. Die Annahme ist wenig wahrscheinlich.

Georges (Lat.-Dtsch. Wb., Leipzig 1869, 7. Aufl.) sagt, circos bedeute „Habicht" und „einen Edelstein von der Farbe des Habichtes". Der Zirkon ist aber sehr verschieden gefärbt. S. Nachtrag 3.

vergleicht man (Kluge) als urverwandt mit Skr. *jval* „brennen, glühen". In näheren Zusammenhang stellt Grimm das nord. Wort, schw. *kylla*, *kölla* „einheizen, Feuer im Ofen machen", auf das schon Adelung[1]) verwiesen hat. Dazu kol — *feuerfasz* bei Riez[2]) 343 und *koljarn*, Feuerstahl, in der Form ganz zu „kol, kohle" übertretend.[3])

Bestimmteres ist über die Ableitung von *Fluor* (F) anzugeben. Diesen Namen verdankt es der Eigenschaft des Minerals, in dem es sich findet, des Flussspats, das Schmelzen der Erze zu beschleunigen, sie rascher fliessend zu machen (*fluere* „fliessen"). Der erste, der sich über den Flussspat deutlicher ausspricht, scheint Agricola (im 16. Jahrh.) zu sein. Er sagt in seiner Schrift „*Bermannus sive de re metallica dialogus*", nachdem er eingehend über eine gewisse Steinart (Flussspat) gesprochen hat: — — — reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem", und in Libavius' „*alchymia*" wird es häufig als *fluor mineralis* bezeichnet, woher dann der Name des darin enthaltenen neuen Elementes entnommen ist. — Nicht bis in die graue Vorzeit zurück geht die Kenntniss der Baryterde, nach der das *baryum* (Ba) benannt worden ist. Das erste Baryum-Mineral, auf welches man aufmerksam geworden ist, war der oben erwähnte *Litheosphorus*, der im Deutschen den Namen Schwerspat wegen seiner Schwere bekam. Nach der Entdeckung der darin enthaltenen neuen Erde wurde diese *terra ponderosa* (Schwererde) genannt, in Frankreich nach Kopp (Bd. 4, S. 44) angeblich barote vom gr. βαρύς schwer.[4])

Die französische Benennung ist in „Baryt" verändert in die antiphlogistische Bezeichnungsweise übergegangen.

Bedeutend älter ist die Wurzel, die dem Wort *natrium* (Na) zu Grunde liegt. Das am längsten bekannte Natriumsalz ist die Soda. Ihrer wird sehr wahrscheinlich schon im alten

---

[1]) Chr. Adelung, „magazin für die deutsche sprache", Leipzig 1783.

[2]) J. E. Rietz, „ordbock öfver svenska allmoge spräket", Lund 1862.

[3]) Die „Ilias post Homerum" von Freudenberger, carbo mit ahd. raban (Rabe) zusammenzubringen bei Zugrundelegung einer idg. Grundform „krabb" schwarz, ist ungereimt.

[4]) Der Wechsel von *v* in o ist verdächtig, wahrscheinlich liegt ein Druckfehler statt baryte vor; Kopp's Quelle zu barote habe ich nicht entdecken können.

Testament als נֶתֶר unter dem Wortlaute neter Erwähnung gethan. Sprüche 25, 20: „wer ein Kleid auszieht in der Kälte, so ist das wie Essig auf neter“. Jeremias 2, 22: „neter dient vermischt mit Oel als Seife; wenn man Wasser darauf giesst, schäumt es,“ (Verseifung); daher von natar = aufspringen.[1])

Nach Curtius und Benfey[2]) ist dem hebr. Wort das gr. *νίτρον* entlehnt, das man sehr lange für gleichbedeutend mit Salpeter gehalten hat. Jedoch hat die semasiologische Untersuchung, die stets jeder etymologischen vorauszugehen hat, bereits ergeben, dass das *νίτρον* bei Dioskorides und das *nitrum* bei Plinius nicht als salpeter-, sondern als kohlensaures Salz zu verstehen ist, sehr wahrscheinlich sogar als Soda. Denn bei der Angabe seiner Darstellung wird die Gewinnung aus (natron)-Seen in erster Linie erwähnt. S. Nachtrag 4. Neben vielen anderen Stellen ist folgende bei Plinius die am meisten kennzeichnende, wo er bei einer Beschreibung des *nitrum* sagt: „igni non exsilit nitrum“. Da ihm nun das „igni exsilere“ in Bezug auf das Kochsalz bekannt gewesen ist, so hätte er sicherlich dasjenige des *nitrum*, wenn es Salpeter gewesen wäre, erwähnt. Biringuccio (im 16. Jahrh.) unterscheidet ausdrücklich das *nitrum* vom Salpeter, den man des Unterschiedes wegen *sal nitri* genannt habe.[3])

Etwas früher ist durch die Araber der Ausdruck *natrun*, *natrum*, *natron* statt *nitrum* in Europa gebräuchlich geworden, das wahrscheinlich mit *νίτρον* in Zusammenhang steht. Unter *natron* hat man von nun an das mineralische (kohlensaure) Laugensalz verstanden, während der Salpeter kurzweg *nitrum* genannt worden ist (s. unter N). Und nach dem Natron ist sein metallischer Bestandtheil zuerst *natronium*, später abgekürzt *natrium* benannt worden. Mit der Geschichte des Namens natrium ist diejenige des Namens *kalium* (K) aufs engste verknüpft, zumal die Salze beider, besonders die kohlensauren, bis über die Mitte des vorigen Jahrhunderts für gleichartig gehalten, wenigstens nicht streng gesondert worden sind. Der Ausdruck kali oder mit dem Artikel *al-kali* findet

[1]) S. Gesenius, „Hebräisches Wörterbuch“.
[2]) Griech. Wurzellex., Berlin 1872.
[3]) Salpeter hat einen salzigen Geschmack und Soda nicht.

sich zuerst bei arabischen Schriftstellern und ist in seiner Bedeutung wahrscheinlich gleich *νίτρον*. kali oder al-kali sind vermuthlich bei den Arabern die Pflanzen[1]) benannt worden, durch deren Verbrennen sie den erwähnten Stoff erhalten haben, und dann auch dieser selbst, weil sie unter dem Wortlaute qiljin, *qaljan* „Asche" verstanden haben, das natürlich mit dem Zeitwort qalaj „rösten, im Tiegel kochen" in Beziehung steht. *kali*, *al-kali* und *natrum* bezeichnen noch im 16. Jahrh. dasselbe. Von da an ist die Chemie fast nur von Deutschen, Franzosen und Engländern betrieben worden, und es sind daher zur Herstellung von *al-kali* gewöhnlich nur Binnenlandpflanzen (also mit K) verwendet worden.

Was man nun al-kali genannt hat, ist also gewöhnlich Kali (Pottasche und Weinsteinsalz) gewesen. Als man nun in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt und sich die Verschiedenheit von kali und natrum herausgestellt hatte, hat man dieses fixes mineralisches und jenes fixes vegetabilisches Alkali genannt. Da diese Bezeichnung sich nicht als vortheilhaft erwies, hat man die Namen *potassinum* (Pottasche) und *natrum* eingeführt, die jedoch meist auf die kohlensauren Alkalien bezogen worden sind. Die Bezeichnungen *potasse* und *soude* (Soda) sind dann in Bezug auf die ätzenden Alkalien eingeführt worden. Diese Abkürzung hat man im Deutschen erreicht, indem man Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen gebrauchte, nämlich zur Bezeichnung der ätzenden Alkalien. Der metallische Bestandtheil des Kali hat dann den Namen Kalium (K) bekommen.[2])

Ein anderes altes Wort ist das „*alumen*" = Alaun der Römer, nach dem das darin befindliche „Aluminium" (Al) benannt worden ist. Plinius unterscheidet sogar mehrere Arten des *alumen*, das wahrscheinlich angewendet worden ist, um die Wolle zum Färben vorzurichten und die Farben an die Stoffe zu binden. Plinius sagt XXX, 190: „ad reliquos usus vitae in coriis lanisque perficiendis quanti sit momenti (alumen)

---

[1]) Gattung Salikornia s. Freitag, „Arabisches Wörterbuch".

[2]) Dies nach Freudenberger aufs hebr. qal (nicht kal) „leicht" zurückzuführen wegen des leichten specifischen Gewichtes, ist ausgeschlossen.

significatum est.“ Nach Isidorus im 7. Jahrh. soll alumen von lumen sogar seinen Namen haben, denn er sagt XVI, 2: „alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis.“ Er nennt es auch salsugo terrae ebenso wie Plinius H. N. XXXV, 15 med. sect. 52: „nec minor est aluminis opera, quod intelligitur salsugo terrae.“ Die hierauf fussende Ableitung vom griech. ἅλμη (alles was salzig ist), ἅλς wie überhaupt jede Herbeiziehung des Griechischen ist wohl ausgeschlossen. Dasselbe bezieht sich auf die Erklärung von Vossius (Etymol. in Aluta), der es vom gr. ἄλειμμα (Fett, Oel, womit man salbt) i. e. unguentum herleitet. Dieses würde mit ἀλείφω, ungo salben, Skr. W. anj — salben, schmücken in Beziehung zu bringen sein. Alle diese Erklärungen lassen sehr viel zu wünschen übrig, namentlich diejenige von Isidorus, die wahrscheinlich seine eigene Erfindung und ganz unbegründet ist. Deshalb ist es wohl richtiger, sich Weise's Ansicht anzuschliessen, für den alumen ein im Latein allein vorkommender und unaufgeklärter Name ist. Vanicek äussert sich nicht darüber. S. Nachtrag 5.

Eine ebenfalls dem Latein eigenthümliche Benennung ist die des *silex* — was nach Weise keinem Zweifel unterliegt —, dessen metalloïdischer Bestandtheil unser Element *silicium* (Si) ist. Blümner[1]) will den *silex* unmittelbar der Härte wegen so benannt wissen, wie denn die Römer darunter auch jeden härteren Stein (gabinische und albanische Steine) verstanden haben, im Gegensatz zum weichen *lapis* Tiburtinus, Sinter, weisser Kalkstein, der gewöhnlich mit *calx* übersetzt ist.[2]) Von ihm hat das Element *Calcium* (Ca) als metallischer Bestandtheil seinen Namen. Nach Curtius, Weise und Vanicek, um der gegentheiligen Ansicht Freudenberger's entgegenzutreten, liegt dem *cal-c-s* wahrscheinlich das gr. χάλ-ι-κ-ς (χάλιξ) zu Grunde, wie die Bereitung und Verwendung des Mörtels calx den Römern erst mit der Steinbaukunst durch die Griechen bekannt geworden sein dürfte.[3]) Nach Curtius gehören diese beiden Wörter mit Skr. *çarkarâ* „Kiesel, Scherbel“

[1]) „Terminologie und Technologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern“, Leipzig 1887.

[2]) Weiteres über silex siehe Nachtrag 6.

[3]) Siehe Nachtrag 6, Anmerkung.

zusammen, dem das Eigenschaftswort Skr. *khara* „hart, rauh" zu Grunde liegt, so dass *χάλιξ* und *calx* eigentlich das „Harte" bedeuten. S. Nachtrag 7.

Aus der Zeit des klassischen Alterthums führt uns die Etymologie des Namens *Wolfram* (W) in das germanische Mittelalter hinüber. Dem Worte in dieser Bedeutung begegnen wir zuerst etwa im 15. Jahrh. Es ist in den Zinnhütten der damaligen Zeit wahrscheinlich sinnbildlich einer Beimengung des Kassiterits (Zinnerz) gegeben worden, durch die der Zinngehalt beim Zinnschmelzen durch Schlackenbildung vermindert wird.[1]) „Wolfrig" heisst soviel wie „fressend". Die Endung — *ram* ist die Verkürzung von *raban* (Rabe). Die Zusammenstellung von Wolf und Rabe ist mythologisch.[2])

Ausser der Benennung nach Eigenschaften sind die Mineralien und sonstigen Stoffe zuweilen auch nach Forschern benannt worden. Zu ihnen gehören aus neuerer Zeit der Samarskit nach dem russischen Bergbeamten von Samarski[3]) und der Holmesit nach Dr. Holmes[4]), von denen dann die Namen der Elemente *samarium* (Sa) und *holmium* (Ho) entnommen worden sind. Etymologisch ähnlich zu erklären ist vielleicht die *cadmia fornacum* (Zinkofenbruch), nach der das Element *cadmium* benannt worden ist. Der Name *καδμεῖα* findet sich schon bei Dioskorides und als *cadmia* bei Plinius. Er ist vielleicht mit Kadmos, dem Sohn des Agenor und der Telephassa in Beziehung zu bringen, der die *Κάδμου τέχνη*[5]) aus Phönizien nach Griechenland gebracht haben soll[6]). *Καδμεῖα* scil. *γῆ* mit „thebanischer Erde" als örtliche Benennung aufzufassen nach Berendes, ist nicht ganz unmöglich, lässt sich aber nicht beweisen. Denn als Heimath des natürlichen *Galmei*

---

[1]) von Kobell S. 665 und Kenngott, „Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie, Paläontologie" in der Encyklopädie der Naturwissenschaften, 2. Abth., 1. Theil, Bd. 1. Breslau 1882.

[2]) Dem Siegesgott werden zwei Wölfe (Geri und Freki) und zwei Raben (hugin und munin) beigelegt; schon dem Apollo sind beide Thiere heilig gewesen.

[3]) von Kobell, S. 549. [4]) Das. S. 498.

[5]) Them. or. 4, S. 60, Gewinnung und Bearbeitung der Erze.

[6]) Her. 5, 58; Plin. 7, 56, Themisonis fragmenta in Müller, hist. Graec. Vol. IV.

giebt Strabo (z. Z. Chr. Geb.) vornehmlich Cypern an. Er sagt III, S. 163: „*ἐπεί, φησὶν ὁ Ποσειδώνιος καὶ ὁ Κύπριος χαλκὸς μόνος φέρει τὴν καδμείαν λίθον καὶ τὸ χαλκανθὲς καὶ το σπόδιον.*" Nach Unger „Die Insel Cypern", S. 18, findet sich dort heute noch Galmei. Plinius nennt Kampanien seine Fundstätte. Ausserdem versteht Dioskorides V, 84 unter *καδμεῖα*, was Blümner bestätigt, nur das künstliche Zinkoxyd (Zinkofenbruch) und nicht die natürliche *cadmia*, von der allerdings sein Zeitgenosse Plinius spricht: „*aes fit e lapide aeroso quem vocant cadmiam.*" Sein Ansehen aber in Bezug auf einzelne Thatsachen ist bekanntlich sehr zweifelhaft, weil er seine Vorgänger theils schlecht verstanden und die Thatsachen theils aus Theophrast und Dioskorides vielfach ohne eigene Einsicht abgeschrieben hat.

Aehnliche Ansichten herrschen über die *magnesia (nigra)* der Alten, eine Benennung, nach der das Element *magnesium* (Mg) und wahrscheinlich auch das Element *manganium* (Mn) benannt worden ist.

Dioskorides und Plinius verstehen unter dem *μάγνης λίθος* oder *μάγνης* bezw. magnes sowohl den Magneteisenstein wie den Braunstein. Aus ihren Beschreibungen geht einerseits mit Sicherheit hervor, dass es sich um das Magneteisen handelt. Dioskorides V, 147, Plinius XXXIV, 147 ff., XXXVI, 126 ff.

Die Ausdrucksweise des Plinius, der *magnes* werde zur Bereitung farblosen Glases benutzt, weil er aus dem Glase die „verunreinigende" Feuchtigkeit herausziehe, lässt andererseits seine Uebereinstimmung mit Braunstein als sicher annehmen. Wie die *καδμεῖα* nach Kadmos, so soll, wie Plinius erzählt, der *μάγνης* nach dem Hirten Magnes benannt worden sein, der diesen Stein auf dem Berge Ida entdeckt habe, dadurch dass die Eisenspitze seines Stockes und die Nägel seiner Schuhsohlen plötzlich am Boden festgehalten worden seien. Vergl. Plinius H. N. XXXVI, 16, sect. 25: „magnes (scil. lapis) adpellatus est ab inventore ut auctor est Nicander, in Ida repertus."[1]) Nach anderen soll die Bezeichnung *μαγνήσιος λίθος* eine örtliche sein, was eher möglich ist als die örtliche Benennung der *καδμεῖα*. Denn als Fundstätten des *magnes*

[1]) Siehe Nachtrag 8.

werden genannt Aethiopien, Lydien u. a., s. Plinius. Da es nun in Lydien am Berge Sipylus eine Stadt Magnesia gegeben hat, ist eine örtliche Benennung wohl möglich. Plinius unterscheidet einen männlichen und einen weiblichen *magnes*. Jener ist wahrscheinlich der eigentliche Magnet, dieser der Braunstein gewesen, von dem er sagt: „magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (Eisen anzuziehen) — —." Auf diesen Unterschied sexu ist vielleicht die mittelalterliche Bezeichnung *magnesius lapis* für den Magneten und *magnesia (nigra)* für den Braunstein zurückzuführen. Bis ins 18. Jahrh. sind die beiden Mineralien für gleichartig gehalten worden, bis in der *magnesia (nigra)* ein neues Metall gefunden worden ist, dem man den Namen *magnesium* gegeben hat. — Kurz vorher war von Italien aus ein heilkräftiges Geheimmittel von unbekannter Zusammensetzung unter dem Namen „*magnesia alba*" in den Handel gekommen. Weshalb der alte Name auf diesen unbekannten Körper übertragen worden ist, hat selbst Kopp nicht ausfindig machen können. Vermuthlich ist es nur des Gegensatzes in der Farbe wegen geschehen, weil die blendend weisse *magnesia alba* vor der dunklen *magnesia nigra* sehr hervorsticht. Nach Kopp ist das Metall *magnesium* in Frankreich, England und Italien „*manganes*" genannt worden, da dort die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für schwarze und weisse *magnesia* jener den Namen *manganesium* zugeführt hatte. Dass das Wort *manganesium* nur das langgezogene *magnesium* ist, erscheint wahrscheinlicher als seine Ableitung vom gr. *μάγγανον* „Täuschungsmittel", die Berendes giebt. Denn der Name „*mangan*" findet sich schon im 16. Jahrh., während erst Mitte des 18. Jahrh. entdeckt worden ist, dass der Braunstein kein Eisenerz ist. Zudem ist die wahrscheinlich erste Abweichung vom Ausdruck *magnesia*, die sich bei Camillus Leonardus[1]), einem ital. Arzt (1. Hälfte 16. Jahrh.), als „*mangadesus*" (vgl. *μάγγανον*) und später erst bei seinem Amtsbruder Michael Mercati[2]) (2. Hälfte 16. Jahrh.) als „*manganensis*" findet, nicht angethan, Berendes' Ableitung vom gr. *μάγγανον* zu rechtfertigen.

---

[1]) in seinem „Speculum lapidum".
[2]) in seiner „Metallotheca".

Im Gegentheil, da die italienische Aussprache das Zusammentreffen von zwei Consonanten vermeidet, ist es glaubwürdiger, dass sich aus *magnesia* allmählich Bezeichnungen gebildet haben, aus denen das heutige „*manganium*" hervorgegangen ist. Nach der Entdeckung eines neuen Metalles in der *magnesia alba* ist diesem zum Unterschiede des vorher entdeckten *magnesium* oder *manganesium* der Name *magnium* gegeben worden. Als sich nun für jenes die abgekürzte Bezeichnung *mangan* eingeführt hatte, ist die Benennung *magnesium* auf das Metall der magnesia alba übergegangen.[1])

Vielleicht gleichfalls örtlich ist die lat. Bezeichnung *beryllus* aufzufassen, nach dem das Element *beryllium* (Be) [frz. und engl. G, wie besprochen] benannt worden ist. *Beryllus*[4]) ist offenbar mit dem gr. *βήρυλλος* zusammenzubringen, das nach Weise ohne Vermittelung semitischer Völker aus dem Indischen sofort ins Griechische übergegangen ist. A. Weber[2]) stellt es mit pkr. *veluriya* aus skr. *vaiḍūrya* zusammen. Im späteren klassischen Sanskrit ist *vaiḍūrya* „Name eines Steins" (des Berylls) und wird von den Indern als von *vidūra* kommend gedeutet. *Vidūra*, wörtlich „sehr fern", ist entweder Name eines Berges oder eines Landes. Man hat es mit „Bolor, Belur-Tagh" in Afghanistan in Verbindung gebracht. Eine andere Deutung, die jedoch den meisten Etymologen unwahrscheinlicher erscheint, hat F. Max Müller[3]) vorgeschlagen. Er fasst *vaiḍūrya* auf als aus urspr. *vaiḍārya* bezw. *vaiḍālya* entstanden. *vaiḍālya* würde bedeuten, von *viḍāla*, d. h. von der „Katze" stammend, kurz: *vaiḍūrya* sei = „Katzenauge". — Eine begründete Benennung örtlicher Art ist die des bei Strontian in Argyleshire (England) gefundenen und danach benannten Strontianits, wonach das Element *Strontium* (Sr) seinen Namen erhalten hat. Nach Ytterby in Schweden ist die Yttererde benannt worden, und die Namen der darin enthaltenen Elemente *yttrium* (Y), *erbium* (Er), *terbium* (Tr) und *ytterbium* (Yb) sind Umsetzungen der Silben des Wortes Ytterby.

---

[1]) S. Kopp, „Geschichte der Chemie".
[2]) „Ind. Studien", III, S. 178.
[3]) „India what can it teach us?" London 1883, S. 265 ff.
[4]) Siehe Nachtrag 9.

### Bezeichnungen nach dem Orte des Vorkommens.

Ebenso begründet ist die örtliche Benennung des Elementes *cuprum* (Cu). Wahrscheinlich schon den alten Israeliten bekannt, ist es dort sowohl wie bei den Römern die Bezeichnuug für „Erz" geworden, wie denn auch die Römer unter „*aes*" Kupfer und das kupferhaltige Messing verstanden haben. Als ersten Fundort des aes nennt Plinius Cypern: „— — in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio —". Deshalb ist es bald *aes cyprium* „Erz von Cypern", dann nur *cyprium* wie bei Vitruvius und auch bei Plinius benannt worden. Die ältere lat. Form dafür ist *cuprum*. Die Ableitung a contrario, der Ausdruck Cypern komme von dem Namen eines Metalles kipar her, der sich auf altassyrischen Inschriften findet, ist unsicher (vergl. Beck, S. 125 ff.). Andere bringen die Pflanze kophar (arab. el-hanna) in Zusammenhang, die auf Cypern häufig vorkommt.[1]) Das lat. Wort ist nicht nur in die romanischen (cuivre), sondern auch in die germanischen Sprachen übergegangen. Es ist nach Grimm und Kluge schon früh als *kupar* gemeingermanisch geworden und tritt im Ahd. als *kupfar*, Mhd. *kupfer* auf.[2])

Dus Element *ruthenium* (Ru) ist nach Ruthenia, dem alten Namen Russlands, genannt worden. Skandinavien findet sich wieder im Namen des Elementes *scandium* (Sc), und von Thule, dem alten Namen für Norwegen und überhaupt das nördlichste Europa, hat das Element *thulium* (Tu) seine Benennung. Die Namen der Elemente *germanium* (Ge), *gallium* (Ga) und des jüngst entdeckten *polonium* (?) erklären sich von selbst. Weniger ist dies der Fall bei dem Namen des Elementes Wismut (Bi). Nach Kluge ist es wahrscheinlich nach der ältesten Wismutzeche St. Georgen „in der wiesen" bei Schneeberg benannt worden; muten (daher Wismut ohne h zu schreiben) ist ein bergmännisches Wort und hat die Bedeutung „um das Recht nachsuchen, eine Zeche zu eröffnen." Im sächs.-böhm. Erzgebirge hat es durch sogenannte Volks-

---

[1]) S. Engel, „Kypros", Berlin 1841.

[2]) Freudenberger's Ansicht, dem „Kupfer" die Zugehörigkeit zu *cuprum* zu nehmen und es mit dem ir. *goba* = „Schmied" zusammenzubringen, ist gegenüber dieser ganz natürlichen Entwickelung unnütz.

etymologie auch „wiesmat“ geheissen, = „wiesenmatte“, s. Georg Agricola „De re metallica“.

Nach Joh. Mathesius' „Sarepta“ (Nürnberg 1578) ist dies ein Name, der von den alten Bergleuten gebraucht wird, „da es blühet wie eine schöne wiese (wiesmatte, wismat), darauf allerlei farbige blumen stehen“, in Bezug auf seine Eigenschaft, häufig in mannigfaltigen Farben anzulaufen.[1])

Bei Basilius Valentinus (um 1450) und bei Georg Agricola (De re metallica) findet es sich ins Lateinische übertragen als *wismutum* oder, um angeblichen Lautgesetzen gerecht zu werden, *bisemutum*. Ihm ist das Sigel (Bi) entnommen worden.

## Benennungen nach mythischen und sagenhaften Personen.

Während es nur eine unbegründete Vermuthung war, das „Winsmat“ mit der Götterlehre zusammenzubringen[1]), so handelt es sich beim Element *vanadium* (Va) um die feststehende Thatsache. Denn es ist nach *Vanadis*, einem Beinamen der nord. Göttin der Liebe und Fruchtbarkeit *Freya*, von einem Schweden so benannt worden. Dem anord. Donnergott *Thor* zu Ehren hat das Element *thorium* (Th) seinen Namen erhalten. Auch der Name des Elementes *titanium* (Ti) ist mythologisch; denn die Elfenkönigin Titania, Gemahlin des Oberon, die ihren Namen von den griechischen Titanen führt, ist hier das *medium nominans*. Vielleicht ist das Element auch nach dem Planeten gleichen Namens so benannt worden, wie es um 1800, wo alle diese Elemente entdeckt worden sind, häufig geschieht.[2])

Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als es des Entdeckers (Klaproth) Vorliebe gewesen ist, die von ihm gefundenen Elemente nach Planeten zu benennen, wie auch seine

---

[1]) Die Endung — *mat* nach Berendes auf die ägypt. Göttin „mat“ zurückzuführen, die mit einem Strahlenkranze von Pfauenfedern abgebildet wird, ist eine ganz unmögliche Ableitung.

[2]) Titania (3. Uranusmond) ist am 11. Jan. 1787 von Herschel entdeckt und benannt worden. Becker (Sonne und die Planeten), Leipzig 1883, S. 153.

Benennung des Elementes *uranium* (U) nach dem einige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus beweist. Das Element *cerium* (Ce) hat seinen Namen vom Planeten Ceres[1]), ebenso wie das Element *palladium* (Pd) nach dem Planeten Pallas benannt ist.

Interessanter als diese sind diejenigen mythologischen Benennungen, die für die in Betracht kommenden Elemente bildlich gewählt worden sind. Dies ist beim Element *tantalum* (Ta) der Fall. Der Entdecker hat es so benannt, um sowohl dem Gebrauche der mythologischen Benennungen zu folgen, als auch, wie er selbst sagt, „um auf die Unfähigkeit desselben eine Anspielung zu machen, mitten in einem Ueberfluss von Säure etwas davon an sich zu reissen und sich damit zu sättigen.“ Häufig gemeinschaftlich mit ihm findet sich das ihm in mancher Beziehung ähnliche *niobium* (Nb), dessen Name an das verwandtschaftliche Verhältniss zum *tantalum* erinnern soll.

## Sinnbildliche Benennungen.

Unabhängig von mythologischen Anspielungen und nur sinnbildlich ist das Element *selenum* (Se) benannt worden. Der Entdecker hat diesen Namen (nach dem gr. σελήνη, Mond) gewählt, um lediglich die Aehnlichkeit der Eigenschaften des Elementes anzuzeigen mit denen des *tellurium*, für das man es zuerst gehalten hat, dann auch um an das häufige Zusammenvorkommen beider Elemente zu erinnern.[2])

Auf einen ähnlichen Umstand sucht Berendes die Erklärung von „Kobalt“ zurückzuführen, indem er es von κόβαλος „Schmarotzer“ ableitet, weil das Kobalt meist in Gesellschaft des Nickels vorkommt. Diese Auffassung ist unrichtig, denn der Ausdruck „Nickel“ in dieser Bedeutung kommt zum ersten Male erst etwa 300 Jahre später als das Wort „Kobalt“ in diesem Sinne vor, zu schweigen, dass man damals noch nichts von einem Metalle „Nickel“ gewusst hat. Wahrscheinlich geht diese irrthümliche Ansicht auf eine Stelle in Agricola's „de animantibus subterraneis liber. Bas. 1549 zurück, wo dieser von den Dämonen spricht und fortfährt: „sunt deinde

---

[1]) S. Kopp, 4, 69. [2]) Das. 3, 338.

mites, quos Germanorum alii, ut etiam Graeci, vocant cobalos, quod hominum sunt imitatores." „Cobalus" ist aber das ins Latein übertragene „Kobolt" oder „Kobalt", denn dieses Wort findet sich schon bei Basilius Valentinus, wie bei der Besprechung des Zinks erwähnt worden ist. Ferner ist es Agricola's Absicht gewesen, alle bergmännischen Ausdrücke ins Lateinische zu übersetzen, wie sich aus dem Verzeichniss ergiebt, in dem er zum besseren Verständniss seiner Schriften die bergmännischen und von ihm ins Lateinische übertragenen Ausdrücke zusammenstellt. Ausserdem ist zur Zeit, als das Wort „Kobalt, Kobolt" zuerst gebraucht worden ist (15. Jahrh.), nichts vom Vorhandensein des Metalles Nickel (erst 1751) bekannt gewesen; sogar die Bezeichnung Kupfernickel, wo der Ausdruck „Nickel" zum ersten Male mineralogisch angewendet worden ist, wird erst 1694 von Hiärne gebraucht. Kluge führt es ausserdem in seinem Verzeichniss der deutschen Wörter aus dem Griechischen nicht an. „Kobalt" hat vielmehr nichts mit dem Griechischen und Lateinischen zu thun, sondern ist echt germanischer Abstammung. Sehen wir, wie sich Grimm und Kluge darüber äussern. Das mhd. *kobolt* heisst „neckischer Hausgeist". Das erste Wortelement ist anord. *kofe*, angs. *cofa*, Gemach, Kammer. „Kobolt" und „Kobalt" ist ursprünglich ein Wort gewesen mit den beiden noch heutigen Bedeutungen. Man hat darunter eine Art von Berggeistern und eine Art von Mineralien verstanden, wie aus den soeben und beim Zink angeführten Stellen Agricola's und Valentinus' hervorgeht. Das Mineral hat der Bergmann nach dem gespenstischen Bergmännchen benannt, der „das silber raube und das schlechte erz wie böses wetter und anderes unheil sende."

Nach J. Chr. Adelung[1]) hat bei den Bergleuten alles „*kobalt*" geheissen, was beim Schmelzen kein Metall giebt. J. G. Krünitz[2]) sagt, der Bergmann pflege alles sogar, was er nicht kennt, „kobalt" oder „kobolt" zu nennen, und der Hüttenmann könne schlechte Erze, die oft reich aussehen, nicht ärger schimpfen, als wenn er sie „*kobolt*" nennt. So ist

[1]) „magazin für die deutsche sprache", Leipzig 1783.
[2]) ökonom.-technol. encyklopädie u. s. w., Berlin 1773.

bald „*kobolt*“ bald „*kobalt*“ in denselben Bedeutungen gebraucht worden. Später hat man unter *kobalt* mehr die Erze verstanden, die das Glas blau färben, und auf ihren metallischen Grundstoff ist dann schliesslich der alte Name „Kobalt“ übergegangen, der als cobaltum scil. elementum das Sigel Co giebt.

Mit der Geschichte des Wortes „Kobalt“ ist die des Wortes „Nickel“ auf das engste verbunden. Der mhd. Ausdruck „*nickel*“, d. h. „Nikolaus“, findet sich u. a. als Gattungsname mit verschiedenem Nebensinne namentlich als Schelt- und Schimpfwort gegen Personen beiderlei Geschlechts. Denn Fischart sagt in seiner „klag des ehstands“ (1614): „sie werden so einen höltzernen Peter nicht zum ratsherrn machen ... wer wird denn einen solchen nickel lassen oben an gehen!“ Der Ausdruck nickel = Hure findet sich gar oft. Der nickel oder nach *niccolum* (Ni) auch das nickel ist gleichzeitig auf Sachen angewendet worden, wie der Ausdruck „Kupfernickel“ beweist, der wie gesagt von Hiärne 1694 zuerst erwähnt wird. Der Farbe wegen ist es zuerst für ein Kupfererz gehalten worden. Da sich jedoch daraus kein Kupfer herstellen liess, ist es zu jener Benennung nach dem „neckenden Berggeist“ gekommen. Nachdem man ein neues Metall darin entdeckt hatte, hat dasselbe den aus dem Mineral abgekürzten Namen „Nickel“ erhalten.

## Benennungen nach Forschern.

Nach verdienstvollen Männern benannt sind die wenigsten und dabei diejenigen Elemente, deren Vorhandensein am aller fraglichsten ist. Am sichersten erscheint das nach dem Chemiker Gadolin benannte, im Samarskit gefundene *gadolinium* (Gd). Die Elemente *philippium* (Ph) und *mosandrium* (Mo) nach Philipp Plantamour bezw. Mosander[1]) sind wahrscheinlich mit dem besprochenen terbium ein und dasselbe.

---

[1]) Nach den Handwörterbüchern der Chemie von H. von Fehling, und von Liebig, Poggendorf, Wöhler, Braunschweig 1890 bezw. 1891.

## Sonstiges.

Somit wären alle Elemente besprochen, die sich in die angeführte Eintheilung einreihen lassen, und es bleiben noch einige übrig, deren Etymologie noch am wenigsten erschöpfend klargelegt worden ist. So das „Zinn", ahd. „*zin*", anord. u. a. „*tin*".

Nach Kluge ist es eine gemein germanische Benennung, der sich nichts aus den verwandten Sprachen vergleichen lässt (ir. *tinne* scheint entlehnt). August Fick[1]) leitet zein „Metallstäbchen" von zin ab. Zwischen beiden scheint Zusammenhang zu bestehen, wohl weil das Zinn den Germanen durch die Kelten zu solchen Stäben verarbeitet zugekommen ist und tains ursprünglich nur jeder ausgedehnte, in die Länge getriebener Stab gewesen ist. Fick stellt 302 zin zur W. dî glänzen: [diná] glänzend, (vgl. skr. diná, Tag), also zin das glänzende Metall. Diese Ableitung ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Denn die Germanen haben das Metall nicht in ihrer asiatischen Heimath, sondern vermuthlich erst in Germanien durch keltische Einfuhr kennen gelernt, was schon Schade[2]) sagt. Nach Jakob Grimm (Deutsche Grammatik, Göttingen 1822) ist angls. tin, dann ahd. verschoben zu zin, aus lat. stannum entlehnt. Aber dies ist im Latein ganz vereinsamt; es liegt nahe, dass es keltischen Ursprungs ist: bret. stean; ir. stan. Heinrich Leo (Angels. Glossar, Halle 1872) legt ihnen das Sanskritwort stha „stehen" zu Grunde (s. unter stannum). Wenn man das anlautende s als ursprünglich festhalten will, so könnte man eher an skr. stan, gr. *στένω*, stöhnen, seufzen, denken und das Zinn onomatopoëtisch nach seinem sogen. Geschrei benannt sein lassen. Diese Ansicht, die auch von Berendes vertreten wird, ist aber nicht haltbar. Denn das „Schreien" wird augenscheinlich zuerst erwähnt in Geber's „Summa perfectionis magisterii": „Jupiter (Zinn) est corpus metallicum album, non pure lividum et sonans parum." Adolphe Piktet (Les origines indoeuropéennes,

[1]) Vergleichendes Wörterbuch der idg. Sprachen 2, 756, Göttingen 1868.

[2]) Oskar Schade, Altdeutsches Wörterbuch, 2. Aufl., Halle 1872 bis 1882.

Paris 1859) stellt kymr. ystean eigtl. „Ausdehnung" zu taen „ausgedehnt", bret. stean, kymr. ystean sei in seiner eigtl. Bedeutung „dehnbares Metall"; stannum habe zur Voraussetzung eine Form stavnum oder stavenum. Wie dem auch allem sei, stannum ist — ich schliesse mich hier Schade's Ansicht an — aus einem kelt. Worte entstanden, das anlautendes st hatte oder davor einen unbetonten Vokal. „Hätte aber das germanische Ohr in dem keltischen Worte st vernommen, so würde die germanische Zunge diesen ihr so geläufigen Anlaut zweifellos ebenfalls wiedergegeben haben. Vergl. angls. tin, es bleibt daher nur übrig, dass den Germanen ein mit t anlautendes kelt. Wort zugekommen ist, dem die in diesem Falle für die Bedeutung nicht unumgänglich nothwendige Vorsatzpartikel es, is oder ys gefehlt hat (vergl. ausgestreckt und gestreckt). Und auf diese Weise lässt sich stannum mit angls. tin ohne Zwang vereinigen" (s. Schade). Ebenso wenig erschöpfend ist die heutige Kenntniss von der Etymologie des Silbers. Ahd. *silbar*, älter *silabar*, mhd. *silber*, got. *silubr*, angls. *seoluber*, *seolfor*, engl. *silver*, ndl. *zilver*, alts. *silubar*. Kluge sagt darüber: „Diese urgermanische Bezeichnung (Grundform *silubra*) steht in vorhistorischem Zusammenhang mit der gleichbedeutenden slav. Sippe vom aslov. *sirebro*, lit. *sidabras*. Gewiss ist das vorauszusetzende *silobro* kein idg. Wort; vielleicht haben es die Germanen auf der Wanderung von einem nicht idg. Stamme übernommen und es den Slaven übermittelt."

Freudenberger's Vermuthung, die germ.-slav. Bezeichnung des Silbers mit dem lat. *sulfur* zusammenzustellen, weil diese beiden Elemente häufig in der Natur zusammen vorkommen (Silberglanz) und daher das eine dem anderen den Namen geborgt haben kann, ist zu bestreiten, wenngleich eine gewisse lautliche Verwandtschaft nicht zu leugnen ist.

Wie *sulfur* (S) zu erklären ist, habe ich nirgends finden können. Jedenfalls hat es schon aus dem Grunde nichts mit den alten Bezeichnungen des Silbers zu thun, weil der elementare Schwefel in Italien (Sizilien) heimisch ist und deshalb auch wohl dort seine Benennung bekommen hat, allerdings unter fremdem Einfluss. Denn *sulfur* ist, was Weise bestätigt,

wegen des inlautenden f nicht echt lateinisch, sondern trägt fremdes (nicht griechisches) Gepräge (vergl. die erwähnten germ.-slav. Bezeichnungen für Silber). S. Nachtrag 10.

## Nachtrag.

1. Kupfer kann wohl als das älteste Metall angesehen werden, das den Indogermanen bekannt geworden ist. Auch Gold und Silber wird meist (Curtius, Mommsen, Pictet) für indogermanisch gehalten, wenngleich Hehn (Culturpflanzen und Hausthiere) die Kenntniss dieser beiden Metalle in jener Zeit leugnet. Aber das Blei ist höchstens dem europäischen Sprachkreise zuzuschreiben, jedoch nicht ohne Bedenken. Blei und Zinn werden selten in den Veden genannt. (Zimmer). Das Eisen ist in Griechenland erst im Zeitalter Homer's (1000 v. Chr.) zur Anwendung gekommen, man wird es daher in Italien erst verhältnissmässig spät hergestellt haben, zumal es den Bewohnern der italischen Pfahldörfer völlig fremd gewesen ist. Aus der Verschiedenheit der Wurzeln und Stämme der übrigen Metallnamen geht hervor, dass diese erst entstanden sind, nachdem die Trennung der einzelnen Volksstämme stattgefunden hat.

2. Der Ausdruck Borax ist trotz seines italischen Aussehens wahrscheinlich arabisches Lehnwort. Nach Weise S. 156 ist der Stoff hauptsächlich im heutigen Toskana gefunden worden.

3. Glatzel leitet in Samuel Shilling's Mineralreich 1879 Zirkon vom indischen cerkon ab. Ein indisches Wort cerkon (soll wohl heissen neuindisches) giebt es nicht. Höchstwahrscheinlich ist jedoch damit das neupersische zergon gemeint, welches wörtlich „goldfarbig" heisst. Im Avesta wird hairigaona — aus dem nämlich zergon hervorgegangen ist — „goldfarbig" noch als Schmückwort des Sonnengottes gebraucht. Die Entlehnung aus dem Neupersischen ist jedoch zu bestreiten, vielmehr wird zergon wie Zirkon von circos entlehnt sein. — Aus der angeführten Stelle des Plinius 37, 153 geht hervor, dass er sowohl beim ceritis — wie circos — Edelstein wohl an eine Benennung nach der Farbe denkt. Da das Wort circos meines Wissens ἅπαξ εἰρημένον ist und auch χίρκος

nicht in der Bedeutung eines Edelsteines belegt ist, so sind wir lediglich auf Vermuthungen angewiesen. κίρκος bezeichnet von Haus aus den Kreis (circulus) und ist dann, aber schon bei Homer, auf den „kreisenden" Falken oder Habicht übertragen worden. Ob aber die kreisenden Falken alle rothbraun aussehen, möchte ich bezweifeln; ob diejenige Gattung, nach der der Edelstein benannt worden ist, diese Farbe hatte, wissen wir ebenso wenig. Der in Indien verkommende Zwergbussard, sowie der Rauhfuss-Bussard lassen allerdings in ihrem sehr abwechselnden Gefieder die Farben rothgrau, braun, rothbraun, schwarzbraun erkennen. Möglicherweise ist auch an die Farbe der Augen zu denken, vergl. Katzenauge u. a. Wenn also neuere Gelehrte den rothbraunen und bernsteinfarbenen Edelstein mit circos benannt haben, so beruht das sicher nur auf einer Vermuthung, deren Richtigkeit nicht bewiesen werden kann. Quantum est, quod nescimus!

Wie unsicher solche Zusammenstellungen oft sind, beweisen zahlreiche botanische und mineralogische Ausdrücke. Es genügt, die Namen des Hyazinths und der Hyazinthe in dieser Beziehung etwas genauer verfolgen, um zu der Ueberzeugung zu kommen, dass sich die modernen Namen oft gar nicht mit den antiken decken. Dazu kommt noch, dass die Farbenangaben zu allen Zeiten ungenau gewesen sind. χλωρὸς heisst grün und gelb, caeruleus (dunkelfarbig, schwarzblau) verwandt mit dem besprochenen caesius, wird von Vergil und Ennius als poetisches Schmückwort des Himmels und des Meeres gebraucht (caerula caeli, caerula maris), Properz hat die (dunkelgrüne) Gurke caeruleus genannt. μέλας heisst der Wein bei Homer, und unser gelber Wein heisst Weisswein. Sed iam satis! Da Plinius der einzige ist, der den Namen circos angiebt, so ist es wohl gerathen, ihm zu glauben, zumal seine daneben stehenden Erklärungen von ceritis und corsoides richtig sind.

4. nitrum findet sich erst bei Caelius, ist jedoch weit früher bekannt gewesen als „Reinigungsmittel". Cael. bei Cic. ad. fam. 8. 14. 4. „censuram lomentum aut nitrum esse".

5. alumen ist nach Weise S. 156 besonders auf den liparischen Inseln gewonnen worden.

6. Als die römischen Lehm- und Holzhütten durch steinerne Häuser ersetzt wurden[1]), hat man die Arten des Baumaterials, d. h. die neuen Steingattungen nach Städten in der Nähe der Hauptsteinbrüche oder sonst nach auffälligen Eigenschaften benannt. Die Campagna hat vor Allem den silex (zu Strassenbauten), lapis Albanus (Alba) und lapis Gabinus (Gabii) (zu Wasserbauten) geliefert. Einen an silex erinnernden Ort giebt es nicht, deshalb hält Blümner's Ansicht, dass der silex wegen seiner Härte von den Römern so benannt worden sei, völlig Stand. silex bedeutet, wenn es nicht allgemein als Stein schlechtweg gebraucht wird, stets einen harten Stein und so auch übertragen wie unser Kieselstein. Ueber die Etymologie des silex weiss ich nichts zu sagen.

7. Der Widerspruch zwischen calx (weicher Kalkstein) und skr. carkara Kiesel (khara, hart, rauh) ist nur ein scheinbarer. Denn wenn Curtius calx zu carkara stellt, so denkt er dabei jedenfalls an die ursprüngliche Bedeutung des Wortes d. h. Stein schlechtweg, während die Bedeutung Kalkstein allem Anscheine nach erst die spätere ist. Auch *χάλιξ* ist zunächst Kiesel, erst später Kalk geworden, wie es scheint. Die Entlehnung von calx aus *χάλιξ* ist so gut wie sicher, man vergleiche den noch vorhandenen Vokal auf einer Inschrift (nach Weise) aus dem Jahre 134 v. Chr.: basilicam calecandam. Paul. Fest. S. 47. 4 calicata aedificia.

8. Die Eigenschaft und Kraft des Magneteisensteins ist schon lange vor Lucrez bekannt gewesen. Lucretius 6, 908: . . . quem magneta vocant patrio de nomine Graii. Vergl. Plinius 36, 127: sideritim (= magnem) ob id alio nomine vocant, quidam Heraclion (= magnes). magnes appellatus est ab inventore, ut auctor est Nicander- in Ida, ut reperio, namque et passim inveniuntur, in Hispania quoque; invenisse autem fertur clavis crepidarum baculi cuspide haerentibus, cum armenta pasceret. quinque genera magnetis Sotacus demonstrat: Aethiopicum et a Magnesia Macedoniae — — — — et in Magnesia Asiae.

9. Namen von Edelsteinen finden sich bei römischen Schriftstellern erst seit dem 1. Jahrhundert v. Chr. beryllus

[1]) Durch griechischen Einfluss. Homer II, VI, 244, 248. *θάλαμοι ξεστοῖο λίθοιο.*

kommt zuerst bei Properz vor. Vergl. Plinius 37, 76 f. India eos (berullos) gignit, . . .

10. Sulfur ist nach Weise verwendet worden in vineis Plin. 17, 264, ad poliendas vestes Plin. 35, 198, ad conciunanda vina Plin. 14, 129.

Selbstredend kann die vorliegende Arbeit keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Weitere Untersuchungen über die Ableitung der in der chemischen Wissenschaft und Technik gebräuchlichen Benennungen gedenke ich demnächst folgen zu lassen, und ich bitte die verehrten Fachgenossen, mir die Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit freundlichst überlassen zu wollen.

Für die mir bereitwilligst ertheilten Rathschläge und Quellenhinweise in schwierigen Fällen sage ich folgenden Herren Universitätsprofessoren und Fachgelehrten meinen besten Dank:

A. Chwolles, W. Esch, S. Gabriel, M. Hartmann, E. Hübner, Ferd. Lindner, Erich Schmidt, E. Sieg, sämmtlich in Berlin.

---

**Verzeichniss der Abkürzungen.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| ägypt. | = ägyptisch | hebr. | = hebräisch |
| agerm. | = altgermanisch | idg. | = indogermanisch |
| ahd. | = althochdeutsch | ir. | = irisch |
| altidg. | = altindogermanisch | ital. | = italienisch |
| asächs. | = altsächsisch | kelt. | = keltisch |
| anord. | = altnordisch | kymr. | = kymrisch |
| angls. | = angelsächsisch | lat. | = lateinisch |
| arab. | = arabisch | lit. | = litauisch |
| armen. | = armenisch | mhd. | = mittelhochdeutsch |
| aslov. | = altslovenisch | nd. | = niederdeutsch |
| assyr. | = assyrisch | nhd. | = neuhochdeutsch |
| att. | = attisch | ndl. | = niederländisch |
| bret. | = bretonisch | nord. | = nordisch |
| dän. | = dänisch | pers. | = persisch |
| engl. | = englisch | pkr. | = prakritisch |
| frz. | = französisch | schwed. | = schwedisch |
| germ. | = germanisch | skr. | = sanskrit |
| got. | = gotisch | slav. | = slavisch |
| gr. | = griechisch | span. | = spanisch |
| hd. | = hochdeutsch | W. | = Wurzel |

## Verzeichniss der benutzten Quellen.

J. Chr. Adelung, magazin für die deutsche sprache, 2 Bde., Leipzig 1783; Georg Agricola, de animantibus subterraneis liber. Bas. 1549, de natura fossilium libri X, Bermannus sive de re metallica dialogus; Becker, Die Sonne und die Planeten, Leipzig 1883; Benfey, Griechisches Wurzellexikon, Berlin 1842; Hugo Blümner, Terminologie und Technologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern, Leipzig 1887; Georg Curtius, Grundzüge der griechischen Etymologie, Leipzig 1866; Hermann Diels, Elementum, Leipzig 1899; Engel, Kypros, Berlin 1841; Fränkel, Die aramäischen Fremdwörter im Arabischen, Leyden 1886; Freytag, Arabisches Wörterbuch; Gesenius, Hebräisches Wörterbuch; Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1863; Jakob und Wilhelm Grimm, Deutsches Wörterbuch, Leipzig 1873; Valentin Hintner, Kleines Wörterbuch der lateinischen Etymologie, Brixen 1873; Jakob, Altarabisches Beduinenleben, Berlin 1897; John, Die Malerei der Alten; Kenngott, Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie (Encyklopädie der Naturwissenschaften), Breslau 1882; Fr. Kluge, Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache, Strassburg 1899; Franz von Kobell, Geschichte der Mineralogie von 1650—1860, München 1864; Herm. Kopp, Geschichte der Chemie, 4 Bde., Braunschweig 1843; J. G. Krünitz, ökonomisch-technologische encyklopädie, Berlin 1773; Camillus Leonardus, Speculum lapidum; Libavius, Alchymia; Albertus Magnus, De alchymia; Joh. Mathesius, bergpostilla oder Sarepta, Nürnberg 1578; Michael Merkati, Metallotheca; F. Max Müller, India what can it teach us? London 1883; Paracelsus, Traktat von Mineralien; Plinius, Historia naturalis; J. Ernst Rietz, ordbock öfver svenska allmoge spräket, häft 1, 2, Lund 1862; Oskar Schade, Altdeutsches Wörterbuch, 2. Aufl., Halle 1872—1882; Unger, Die Insel Cypern; Basilius Valentinus, Currus triumphalis antimonii; Al. Vanicek, Etymologisches Wörterbuch der lateinischen Sprache, Leipzig 1881; A. Weber, Indische Studien III: Oskar Weise, Die griechischen Wörter im Latein, Preisschrift der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft, Leipzig 1882.

# Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

## XLI. Zur Kenntniss der o-Amidosalicylsäure[1]);

von

**Oskar Zahn.**

In seiner Abhandlung über Nitrosalicylsäuren hat Hübner[2]) zur näheren Charakterisirung dieser Säuren unter anderen Derivaten auch die isomeren Amidosalicylsäuren, und zwar die $\alpha$ und $\beta$, entsprechend der p- und o-Säure nach der jetzt üblichen Bezeichnung dargestellt. Die $\alpha$-Amidosalicylsäure war seiner Zeit schon von Schmitt[3]) erhalten worden.

Da bisher nur sehr wenige, unvollständige Angaben über o-Amidosalicylsäure vorliegen, habe ich auf Anrathen des Hrn. Professor Dr. E. von Meyer dieselbe zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, über die im Folgenden berichtet ist.

Ihre Darstellung geschah auf folgende Weise: 400 Grm. Zinnsalz werden in 1 Lit. concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Dampfbad gelöst, unter öfterem Umschütteln nach und nach 100 Grm. o-Nitrosalicylsäure eingetragen, wobei jedes Mal eine ziemlich lebhafte Reaction eintritt; man erwärmt dann so lange auf dem Dampfbade weiter, bis eine Probe mit Alkali keine Gelbfärbung, die von der Anwesenheit der o-Nitrosalicylsäure herrührt, mehr zeigt; nach dem Erkalten scheidet sich eine gelblich gefärbte Krystallmasse der salzsauren o-Amidosalicylsäure aus; man löst sie nach dem Absaugen an der Luftpumpe in ungefähr 600 Ccm. Wasser. Die so entstandene schwach saure Lösung entzinnt man unter Erwärmen. Man filtrirt das Schwefelzinn ab und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Nach Zusatz von ungefähr 0,5 Lit. concentrirter Salzsäure scheidet sich die fast reine salzsaure o-Amidosalicylsäure beinahe quantitativ

---

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verf., mitgetheilt von E. v. Meyer.

[2]) Ann. Chem. 195, 1.

[3]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 383.

in prachtvollen weissen Krystallen ab, die den Schmelzp. 250° haben. Eine weitere Reinigung ist in der Weise möglich, dass man das salzsaure Salz in Wasser kalt löst und nach dem Filtriren mit concentrirter Salzsäure fällt.

Die freie o-Amidosalicylsäure, dargestellt durch Lösen des salzsauren Salzes in Alkali und Fällen mit Essigsäure, schmilzt unter Zersetzung bei 235°; sie ist in Alkohol fast unlöslich. In heisser wässriger Lösung reducirt sie sowohl Fehling'sche Lösung als auch Silbernitrat. An der Luft aufbewahrt, bräunt sich die freie o-Amidosalicylsäure in Folge von Oxydation.

### Abkömmlinge der o-Amidosalicylsäure.

Der Versuch, die o-Amidosalicylsäure zu diazotiren, gelang in der Weise, dass ich mit Natriumnitrit und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur operirte; nach Zusatz des Eisessigs schied sich sehr bald die gelbe o-Diazosalicylsäure aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Aceton in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten wurde; sie zersetzt sich bei 155°. Heisse Lösungsmittel zersetzen die Diazosäure sehr bald unter Abgabe von Stickstoff, weshalb eine genaue Analyse nicht möglich war.

0,1543 Grm. ergaben 0,2936 Grm. $CO_2$ = 51,9 % C u. 0,0417 Grm. $H_2O$ = 3,0 % H.

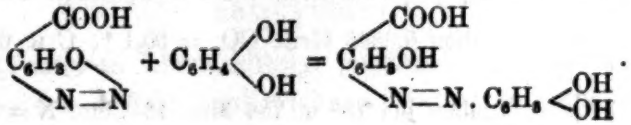
0,1431 Grm. ergaben bei 13° u. 752 Mm. 20,1 Ccm. N = 0,0235 Grm. N = 16,4 %.

| Berechnet für $C_7H_4N_2O_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 51,21 | 51,9 % |
| H = 2,43 | 3,0 „ |
| N = 17,07 | 16,4 „. |

Das Ammon- sowie das Silbersalz sind leicht zersetzliche Substanzen, die sich zur Analyse nicht eignen. Um die Diazosäure doch näher zu bestimmen, verkuppelte ich dieselbe mit Resorcin zu einem Azokörper:

### o-Salicylsäureazoresorcin.

Der Vorgang lässt sich folgendermaassen darstellen:



Die neue Säure ist ein Körper von tief dunkelrother Farbe, in fast allen Lösungsmitteln, selbst in der Hitze, unlöslich, weshalb eine Reinigung durch Umkrystallisiren unmöglich war; sie ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Das Ammonsalz der Azosäure, das man darstellt, indem man die Säure in alkoholischem Ammoniak löst und das Salz mit Aether fällt, ebenfalls dunkelroth, ist in Alkohol und Wasser schwer, in Aceton und Aether unlöslich. Aus Wasser umkrystallisirt, wurde es analysirt:

0,1255 Grm. gaben 0,2471 Grm. $CO_2$ = 53,7 % C u. 0,0541 Grm. $H_2O$ = 4,86 % H.

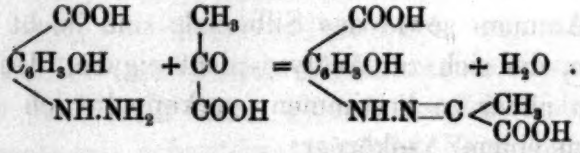
0,0949 Grm. ergaben bei 13° u. 748 Mm. 12 Ccm. N = 0,013955 Grm. N = 14,7 %.

| Berechnet für $C_{13}H_9N_2O_5(NH_4)$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 53,6 | 53,7 % |
| H = 4,5 | 4,86 „ |
| N = 14,4 | 14,7 „. |

Zur Umwandlung der o-Diazosalicylsäure in o-Hydrazinsalicylsäure löste ich erstere in concentrirter Salzsäure und fügte die berechnete Menge Zinnchlorür, in concentrirter Salzsäure gelöst, unter Kühlung hinzu; es verschwand sehr bald die gelbe Färbung der Diazosäure; die salzsaure o-Hydrazinsalicylsäure scheidet sich aus, ist aber sehr unbeständig, so dass ich mich damit begnügte, direct mit Brenztraubensäure die

o-Hydrazonsalicylbrenztraubensäure

darzustellen, gemäss der Gleichung:



Diese o-Hydrazonsalicylbrenztraubensäure ist schwach gelblich gefärbt, in Wasser unlöslich; aus heissem absoluten Alhohol scheidet sie sich als Krystallmehl vom Schmelzp. 205° aus.

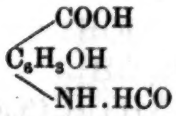
0,2097 Grm. ergaben 0,3848 Grm. $CO_2$ = 50,1 % C u. 0,0822 Grm. $H_2O$ = 4,4 % H.

0,1171 Grm. ergaben bei 13° u. 756 Mm. 12 Ccm. N = 12,03 % N.

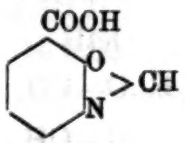
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 50,42 | 50,1 % |
| H = 4,20 | 4,4 „ |
| N = 11,76 | 12,08 „. |

## Formyl-o-amidosalicylsäure.

Man kocht 10 Grm. o-Amidosalicylsäure mit 20 Grm. Ameisensäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, wobei allmähliche Lösung erfolgt; beim Erkalten fällt eine graubraune Masse aus, die sich nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in grauen Nadeln vom Zersetzungspunkt 215° ausscheidet; dieselben sind in Alkohol schwer löslich. Beim Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung der Formylamidosalicylsäure entsteht eine violette Färbung, was auf die Anwesenheit der OH-Gruppe schliessen lässt. Die Verbindung hat also die Zusammensetzung:




Die Wahrscheinlichkeit, dass dieselbe unter Austritt eines Mol. Wasser die Methenylamidosalicylsäure:




bilde, war nicht ausgeschlossen, doch sprach die Eisenreaction dagegen, sowie die Analyse:

0,2711 Grm. ergaben 0,5280 Grm. $CO_2$ und 0,0670 Grm. $H_2O$.
0,2538 Grm. ergaben 16 Ccm. N bei 758 Mm. und 17°.

| Berechnet für die Formylamidosalicylsäure: | Methenylverbindung: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C = 53,03 | 58,8 % | 53,12 % |
| H = 3,86 | 3,06 „ | 3,97 „ |
| N = 7,72 | 8,58 „ | 7,33 „. |

## Einwirkung von Monochloressigsäure auf o-Amidosalicylsäure.

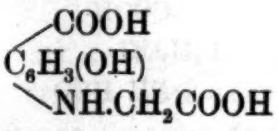
Trägt man in überschüssige geschmolzene Monochloressigsäure trockene o-Amidosalicylsäure ein, so entsteht nach dem

Erkalten ein brauner Krystallkuchen, der in absolutem Alkohol gelöst, nach mehrmaligem Kochen mit Thierkohle und Filtriren in schönen weissen Krystallblättchen von 220° Schmelzpunkt ausfällt.

Erhitzt man dagegen die Monochloressigsäure bis zum Sieden und trägt dann die o-Amidosalicylsäure nach und nach ein, indem man die Flüssigkeit im Sieden erhält, so bildet sich ein Körper, der nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser, sowie Lösen in verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle aus dem Lösungsmittel in weissen Krystallnädelchen vom Schmelzp. 174°—175° ausfällt.

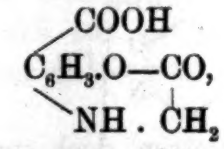
Die erstere Verbindung ist im Wasser verhältnissmässig leicht, die vom Schmelzp. 174°—175° schwer löslich.

Wie zu erwarten, ist der Körper von 220° Schmelzp. durch Austritt von 1 Mol. HCl aus dem Componenten hervorgegangen, also von der Formel:



(I)

der zweite aber (Schmelzp. 174°—175°) ist das innere Anhydrid von jenem:



(II)

wie sich aus den Analysen ergiebt:

Analyse von (I):

0,1506 Grm. ergaben 0,2822 Grm. $CO_2$ und 0,0610 Grm. $H_2O$.
0,1669 Grm. ergaben 10 Ccm. N bei 744 Mm. und 14°.

Analyse von (II):

0,1530 Grm. ergaben 0,3132 Grm. $CO_2$ und 0,0523 Grm. $H_2O$.
0,1904 Grm. ergaben 12,3 Ccm. N bei 752 Mm. und 10°.

Die folgende Zusammenstellung ergiebt völlige Uebereinstimmung mit obiger Annahme:

| I. | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| | C = 51,18 | 51,1 % |
| | H = 4,26 | 4,5 „ |
| | N = 6,63 | 6,8 „. |

| II. | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| | C = 55,91 | 55,82 % |
| | H = 3,62 | 3,8 „ |
| | N = 7,25 | 7,6 „. |

Um die Basicität der beiden Säuren zu ermitteln, stellte ich deren Silbersalze aus den Ammonsalzen dar, die bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

0,1306 Grm. ergaben 0,0668 Grm. Ag.

I. $C_6H_3OH\begin{cases}COOAg\\NHCH_2COOAg\end{cases}$ Berechnet: 50,82 Gefunden: 51,1 % Ag.

0,1834 Grm. ergaben 0,0664 Grm. Ag.

II. $C_6H_3O\begin{cases}COOAg\\NHCH_2CO\end{cases}$ Berechnet: 36,00 Gefunden: 36,2 % Ag.

Die Säure I giebt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung, die Säure II nicht, was ja mit dem Vorhandensein resp. Fehlen der OH-Gruppe übereinstimmt.

Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von I oder II entsteht dieselbe salzsaure Verbindung des Aethylesters von II:

$$C_6H_3O\begin{cases}COOC_2H_5\\CO-NH\cdot CH_2\end{cases},$$

als eine weisse Krystallmasse, die, aus Alkohol krystallisirt, den Zersetzungspunkt 231° zeigt.

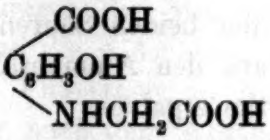
Analyse:

0,1440 Grm. ergaben 0,2688 Grm. $CO_2$ und 0,0933 Grm. $H_2O$.
0,1837 Grm. ergaben 9,3 Ccm. N bei 740 Mm. und 10°.
0,2159 Grm. ergaben 10,4 Ccm. N bei 752 Mm. und 11°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 51,26 | 50,9 % |
| H = 6,97 | 7,2 „ |
| N = 5,43 | 5,8—5,68 %. |

Die Verseifung des salzsauren Esters durch Kochen mit Natronlauge und Fällen der Säure mit Essigsäure ergab die Säure vom Schmelzp. 174°—175°.

Durch Erhitzen der Säure:



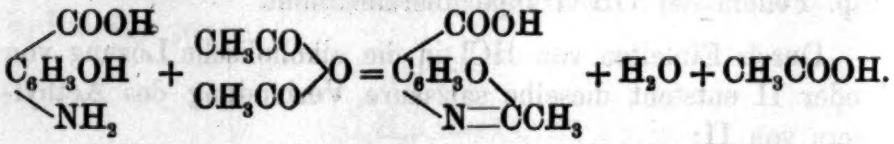
wurde unter Austritt von Wasser ebenfalls das Anhydrid (II) erhalten:

0,1522 Grm. ergaben 9,8 Ccm. N bei 756 Mm. und 120°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 7,25 | 7,6 %. |

## Aethenyl-o-amidosalicylsäure.

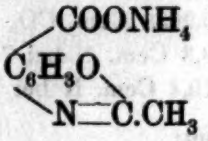
o-Amidosalicylsäure liefert mit Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute ein weisses Produkt, das, aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzp. 245° hatte. Seine wässerig-alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Hiernach und, wie die Analysen ergaben, ist die Verbindung Aethenyl-o-amidosalicylsäure nach folgender Gleichung entstanden:



0,2080 Grm. ergaben 0,1632 Grm. $CO_2$ und 0,0758 Grm. $H_2O$.
0,2454 Grm. ergaben 17,8 Ccm. N bei 755 Mm. und 26°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 61,01 | 60,78 % |
| H = 4,00 | 4,04 „ |
| N = 7,91 | 7,98 „. |

Um die Basicität dieser neuen Säure, die in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich ist, festzustellen, analysirte ich das Ammonsalz, welches die Formel:



hat.

0,1592 Grm. ergaben 21,2 Ccm. N bei 753 Mm. und 22°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 14,4 | 14,9 %. |

### Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf o-Amidosalicylsäure.

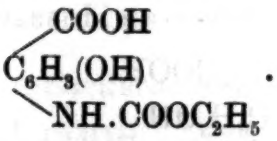
Leitet man in eine überschüssig alkalische Lösung der o-Amidosalicylsäure Chlorkohlenoxyd ein, so fällt nach Zusatz von Essigsäure ein hellbraun bis weisslich gefärbter Körper aus, der nach Lösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle sich in mikroskopischen Kryställchen ausscheidet, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Sie sind unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, schwer löslich in Alkohol, geben mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Nach der Analyse ist die Verbindung Harnstoffdisalicylsäure: $CON_2H_2(C_6H_3.OH.COOH)_2$.

0,1814 Grm. ergaben 0,3607 Grm. $CO_2$ und 0,0563 Grm. $H_2O$.
0,2902 Grm. ergaben 21,4 Ccm. N bei 753 Mm. und 18°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 54,21 | 54,23 % |
| H = 3,61 | 3,49 „ |
| N = 8,43 | 8,43 „. |

### o-Carboxäthylamidosalicysäure,



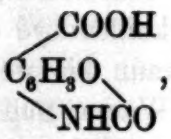
6,2 Grm. salzsaure o-Amidosalicylsäure wurden in Alkalicarbonat gelöst und mit 25 Grm. Chlorkohlensäureäthylester im Scheidetrichter geschüttelt; nach einiger Zeit scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt, weisse Täfelchen bildet, die man zur weiteren Reinigung in absolutem Alkohol löst und mit Wasser fällt.

Diese Säure ist in Wasser unlöslich, in Aether, absolutem Alkohol und Aceton leicht und in Benzol, Ligroïn schwer löslich und hat den Schmelzp. 155°.

0,2048 Grm. ergaben 0,4028 Grm. $CO_2$ und 0,0938 Grm. $H_2O$.
0,1992 Grm. ergaben 11,1 Ccm. N bei 765 Mm. und 13°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 53,3 | 53,6 % |
| H = 4,9 | 5,1 „ |
| N = 6,2 | 6,5 „. |

Kocht man die o-Carboxäthylamidosalicylsäure einige Zeit mit Natronlauge, so bildet sich unter Abspaltung von Alkohol das Salz des Körpers:

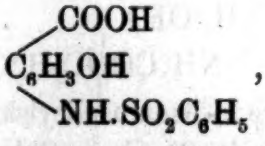


der mit verdünnter Salzsäure schmutzig gelb ausfällt; durch Kochen seiner verdünnt alkoholischen Lösung mit Thierkohle erhält man weisse, über 300° schmelzende Kryställchen; sie sind in Wasser, Benzol und Ligroïn schwer, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich.

0,1892 Grm. ergaben 0,3701 Grm. $CO_2$ und 0,0502 Grm. $H_2O$.
0,1361 Grm. ergaben 9,1 Ccm. N bei 768 Mm. und 11°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 53,63 | 53,3 % |
| H = 2,78 | 2,9 „ |
| N = 7,82 | 8,1 „. |

Benzolsulfon-o-amidosalicylsäure:

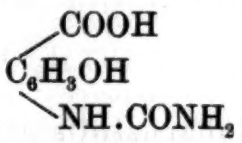


wird in bekannter Weise durch Schütteln der schwach alkalischen Lösung von o-Amidosalicylsäure mit Benzolsulfonchlorid gewonnen und aus Alkohol-Benzol in farblosen kleinen Säulen erhalten. Der Schmelzpunkt des Sulfonderivates liegt bei 194°; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether Aceton, Ligroïn und Benzol, in Alkohol leicht löslich, mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausfällbar.

0,1474 Grm. ergaben 0,2881 Grm. $CO_2$ und 0,05015 Grm. $H_2O$.
0,1912 Grm. ergaben 8,1 Ccm. N bei 746 Mm. und 13°.
0,1844 Grm. ergaben 0,1507 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0206 Grm. S.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 53,24 | 53,31 % |
| H = 3,75 | 3,78 „ |
| N = 4,77 | 4,92 „ |
| S = 10,92 | 11,21 „. |

o-Uramidosalicylsäure:

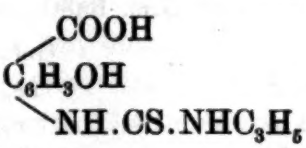


Zu der in Wasser suspendirten salzsauren o-Amidosalicylsäure wird Kaliumcyanat in berechneter Menge, fein gepulvert, zugesetzt und gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Harnstoffderivat mit verdünnter Salzsäure als weisse Masse ausgefällt und diese aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Produkt zeigt den Zersetzungspunkt 215°, ist in Alkohol schwer, in Benzol, Aether, Petroläther unlöslich. Eisenchlorid giebt eine violette Färbung.

0,0937 Grm. ergaben 0,1649 Grm. $CO_2$ und 0,0377 Grm. $H_2O$.
0,0880 Grm. ergaben 11,7 Ccm. N bei 746 Mm. und 21,5°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 49,0 | 49,2 % |
| H = 4,1 | 4,1 „ |
| N = 14,3 | 14,8 „ . |

Allylthioharnstoffsalicylsäure:

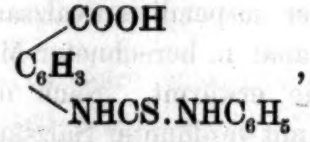


7,2 Grm. salzsaure Amidosalicylsäure wurden in Pyridin mit 8 Grm. Allylsenföl versetzt und 2—3 Tage lang stehen gelassen. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein weisser Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei man wasserhelle, derbe Krystallsäulchen vom Schmelzp. 156° erhält. Die Säure ist in Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol leicht, in Aether und Aceton sehr leicht löslich, in Benzol und Ligroïn heiss löslich. Erwärmt man die Säure mit Wasser, so bilden sich das Senföl und o-Amidosalicylsäure zurück.

0,1410 Grm. ergaben 0,2772 Grm. $CO_2$ und 0,0627 Grm. $H_2O$.
0,1930 Grm. ergaben 0,1798 Grm. $BaSO_4$ = entspr. 0,02469 Grm. S.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 52,35 | 52,51 % |
| H = 4,76 | 4,84 „ |
| S = 12,69 | 12,8 „. |

Phenylthioharnstoffsalicylsäure:



wird ganz entsprechend mit Phenylsenföl erhalten. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure hat den Zersetzungspunkt 263°; lässt man dieselbe mit Wasser, zumal unter Erwärmen, eine Zeit lang in Berührung, so zersetzt sich auch dieses Produkt, und zwar unter Rückbildung von Phenylsenföl und o-Amidosalicylsäure.

Um eine derartige Zersetzung zu vermeiden, krystallisirt man die Säure aus Benzol um, woraus man derbe weisse Krystallbüschel erhält. Sie ist in Aether und absolutem Alkohol sehr leicht, in Benzol und Ligroïn heiss löslich, in Wasser unlöslich.

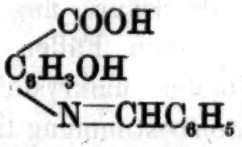
0,1095 Grm. ergaben 0,2351 Grm. $CO_2$ und 0,0445 Grm. $H_2O$.
0,1655 Grm. ergaben 13,6 Ccm. N bei 764 Mm. und 13°.
0,1682 Grm. ergaben 0,1410 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,01936 S.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 58,33 | 58,5 % |
| H = 4,16 | 4,5 „ |
| N = 9,72 | 9,8 „ |
| S = 11,11 | 11,5 „. |

---

Die Einwirkung von Aldehyden auf die o-Amidosalicylsäure erfolgt ziemlich leicht, indem aus einem Molekül Aldehyd und einem Molekül Säure ein Molekül Wasser austritt. Alle so dargestellten Condensationsprodukte sind in fast allen Lösungsmitteln kaum lösliche Körper, daher schwierig zu reinigen. Dies gilt z. B. von der Methylen-o-amidosalicylsäure, die durch Lösen von salzsaurer o-Amidosalicylsäure in überschüssigem warmen Formaldehyd entsteht und sich beim Erkalten als rothgefärbte Masse ausscheidet, die nicht rein gewonnen werden konnte.

Benzyliden-o-amidosalicylsäure:



Zu der alkoholischen Lösung von 5 Grm. salzsaurer o-Amidosalicylsäure setzt man die berechnete Menge Benzaldehyd und schüttelt im Scheidetrichter etwa 20 Minuten lang; nach kurzer Zeit scheidet sich eine gelbe krystallinische Masse aus, die in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich, in Benzol, Ligroïn, Aceton und Aether kaum löslich ist.

Zur Reinigung wird die neue Säure in kochendem Alkohol gelöst und einige Zeit mit Thierkohle gekocht; nach dem Filtriren der schwach gelblichen Lösung scheidet sich ein gelbes Krystallmehl aus, dessen Schmelzpunkt bei 300° noch nicht erreicht war. Die Analyse bestätigte obige Formel.

0,1413 Grm. ergaben 0,3647 Grm. $CO_2$ und 0,06311 Grm. $H_2O$.
0,1763 Grm. ergaben 9,0 Ccm. N bei 756 Mm. und 13°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 69,74 | 69,5 % |
| H = 4,56 | 4,9 „ |
| N = 5,81 | 5,9 „. |

Das Ammonsalz, das ich aus dieser Säure mit alkoholischem Ammoniak und durch Fällen mit Aether darstellte, ist ein gelblicher Körper, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Die Stickstoffbestimmung ergab den erwarteten Werth.

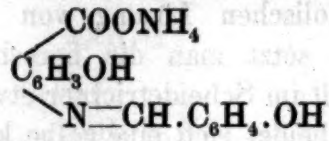
0,1113 Grm. ergaben 10,3 Ccm. N bei 762 Mm. und 12°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 10,84 | 11,01 %. |

Die o-Oxybenzyliden-o-amidosalicylsäure,

entsprechend aus salzsaurer o-Amidosalicylsäure und Salicylaldehyd in absolutem Alkohol durch Erwärmen dargestellt, scheidet sich als intensiv gelber Körper aus. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 207°; sie ist in heissem Wasser auch beim Erhitzen mit Alkohol unter Zersetzung löslich, in Benzol und Ligroïn fast unlöslich. Kocht man die o-Oxybenzylidenamidosalicylsäure längere Zeit mit Wasser, so ver-

schwindet die gelbe Farbe nach und nach, und beim Erkalten scheidet sich o-Amidosalicylsäure aus. Das mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak und Fällen mit Aether erhaltene und aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Ammonsalz ist gelb gefärbt. Die Stickstoffbestimmung lieferte einen der Formel



entsprechenden Werth.

0,1926 Grm. Substanz ergaben 17,3 Ccm. N bei 759 Mm. und 13°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 10,2 | 10,6 %. |

---

# Zur Kenntniss des Salols;

von

**Georg Cohn.**

In den folgenden Zeilen sollen einige Reactionen des Salols besprochen werden, die unsere Kenntnisse von dem nicht sehr eingehend erforschten Heilmittel zu vermehren geeignet sind.

## 1. Die Condensation des Salols mit Chloressigsäure

wurde versucht, um die physiologische Wirkung der zu erwartenden Salolessigsäure, deren Natronsalz in Wasser leicht löslich sein musste, zu studiren. Der Process verlief in unerwünschter Weise. Erhitzt man nämlich Salol mit der berechneten Menge Chloressigsäure und Natronlauge, so erhält man zwar in sehr guter Ausbeute eine Säure; diese erwies sich aber als ein Gemisch von Salicylsäure und Phenoxylessigsäure. Die Natronlauge hat also eine Aufspaltung des Moleküls bewirkt. Die Reaction verläuft auf kochendem Wasserbade recht schnell; viel schneller, als es ohne die Anwesenheit der Chloressigsäure der Fall sein würde.

2. Verhalten des Salols gegen conc. Schwefelsäure.

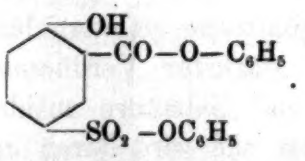
Trägt man Salol in eiskalte conc. Schwefelsäure allmählich ein, so tritt bald Lösung ein. Giesst man dann die Flüssigkeit auf Eis, so fällt ein weisser Niederschlag aus. Dieser besteht aus Salicylsäure. Im Filtrat ist Phenolsulfosäure enthalten, die nicht weiter untersucht wurde. Erhitzt man dagegen Salol mit der dreifachen Menge Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade, so krystallisiren bald rhombische Blättchen, gruppenförmig vereinigt, aus. Nach 1—2 Stunden ist die Mischung völlig erstarrt. Die Krystalle lösen sich bei Zusatz von Wasser auf. Mit Hülfe von Kochsalz kann man ein Natronsalz in bester Ausbeute zur Abscheidung bringen. Es krystallisirt aus Wasser in schönen langen Nadeln. Ueber die Verbindung wurde Klarheit geschaffen, als sich herausstellte, dass Salicyl-$\beta$-Naphtol bei der Sulfurirung dieselbe Substanz lieferte. Danach konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass die Schwefelsäure das Salol in seine Componenten zerlegt, und nicht nur das Phenol, sondern beim Erhitzen auch die Salicylsäure glatt sulfurirt. Man erhält also ein Gemenge von sulfosalicylsaurem und phenolsulfosaurem Natron, das durch Kochsalz ausgefällt wird und durch Wasser, in dem das zweite Salz sehr leicht löslich ist, ohne Schwierigkeiten getrennt wird. Charakteristisch für das Natronsalz der Sulfosalicylsäure ist die blutrothe violettstichige Färbung, die es mit Eisenchlorid in stärkster Verdünnung liefert und die bei Gegenwart von viel Salzsäure ausbleibt. Es reagirt in wässriger Lösung sauer und wird durch conc. Salzsäure nicht zerlegt. Zur Controlle wurde die Sulfosalicylsäure durch directe Sulfurirung von Salicylsäure dargestellt, eine Bildungsweise, die schon Remsen[1]) beobachtet hatte. Salicylsäure trotzt in der Kälte dem Angriff der Schwefelsäure einige Zeit, während die Einwirkung beim Erwärmen in überraschend kurzer Zeit beendet ist. Fügt man dem erhaltenen Krystallbrei das gleiche Volumen Wasser hinzu, so scheidet sich die Sulfosäure in langen Nadeln oder als feines Krystallpulver ab und kann leicht isolirt werden. Dieses Verhalten scheint

[1]) Ann. Chem. 179, 107.

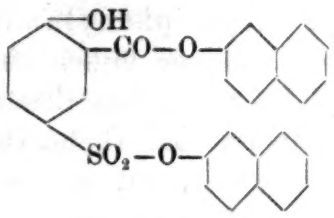
früheren Beobachtern entgangen zu sein. Will man das Natronsalz darstellen, so kann dieses durch Aussalzen in quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Sulfosalicylsaures Natron giebt beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid geringe Mengen eines schön blauen Farbstoffs, der in Wasser und Säuren unlöslich ist, von Alkali leicht aufgenommen wird und durch überschüssiges Alkali in blauen Flocken ausgefällt wird. Das Natronsalz reagirt ferner leicht mit Formaldehyd beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Aber das Reactionsprodukt, eine amorphe zusammenbackende Masse, ladet nicht zu näherer Untersuchung ein.

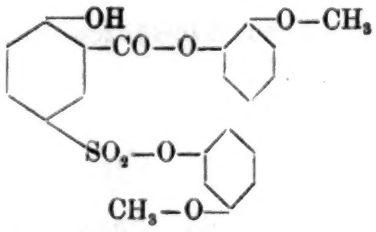
Sulfosalicylsaures Natron condensirt sich leicht mit Phenolen. — Erhitzt man 10 Theile Salz mit 3 Theilen Phenol und 13 Theilen $POCl_3$ $^1/_2$ Stunde lang auf 125°, so erhält man eine dicke zähe Masse, die mit Wasser behandelt, das Condensationsprodukt als weisses Pulver abscheidet. Ausbeute 8 Theile. Sulfosalicylphenol ist in Wasser nicht löslich, in heissem Alkohol schwer, krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen, aus kochendem Eisessig in verzweigten Nadeln, und wird in wässriger Suspension durch Eisenchlorid braun gefärbt. Es hat die Constitution:




Der Schmelzpunkt liegt bei 172°—173°. Es gelang nicht, die Ausbeute zu verbessern. Ganz analog verläuft die Condensation mit $\beta$-Naphtol, von dem 6 Theile mit 5 Theilen Natronsalz und 5 Theilen $POCl_3$ bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 140° in Wechselwirkung gebracht wurden. Die rohe, mit Wasser ausgewaschene Verbindung stellte ein feines, schwach rosa gefärbtes Pulver dar, dessen Menge gleich der des angewandten Naphtols war. Sulfosalicylnaphtol wird von Alkohol nicht, von Eisessig spurenweise aufgenommen, ist aber in Pyridin sehr leicht löslich und kann aus dieser Lösung mittelst Alkohol als blendend weisses Pulver abgeschieden werden. Formel:



Aehnlich wurde schliesslich Sulfosalicylguajakol gewonnen:



Dieses besteht aus Nadeln vom Schmelzp. 112°—113°, ist in Alkohol schwer löslich und wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

### 3. Verhalten des Salols gegen Basen.

Erhitzt man Salol mit primären oder sekundären Basen, so wird das Phenol durch das Amin aus dem Molekül verdrängt. Die Ausbeuten entsprechen der Theorie. Der Prozess ist in kurzer Zeit vollendet und gestattet die Gewinnung von Salicylaniliden weit bequemer, als es bisher möglich war. Technische Bedeutung wird er kaum erlangen, wenngleich die Anwendung der Salicylanilide zu Farbstoffzwecken möglich ist. Kocht man z. B. 10 Theile Salol mit 6 Theilen Anilin $^1/_2$ Stunde lang und verreibt die Schmelze mit einer verdünnten Säure, so kann man 9,7 Theile Salicylanilid in völlig reinem Zustande isoliren. Aus 30 Th. Salol und 24 Th. Phenetidin erhält man 36 Th. Salicylphenetidin in reinster Form, Schmelzp. 140°. Die Umsetzung mit p-Anisidin führt glatt zu Salicylanisidid: lange feine, kugelförmig gruppirte Nadeln aus Alkohol, in dem sie nicht leicht löslich sind, Schmelzp. 159°—160°. Diese Salicylanilide lassen sich leicht, wie früher berichtet worden ist[1]), in Acetsäuren, welche physiologisch wirksam sind, überführen. Als sekundäre Base wandte ich

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 404.

Diphenylamin an. Salicyldiphenylamin krystallisirt in Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind. Sie schmelzen bei 193° und lösen sich bei schwachem Erwärmen in verdünnter Natronlauge. Im Gegensatz zum Diphenylamin, das in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure die bekannte blaue Färbung giebt, lösen sie sich farblos in nitrithaltiger Schwefelsäure. Beim Erwärmen tritt sofort intensive Violettfärbung ein.

Genau wie die obigen Substanzen kann auch Salicylphenylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO—NH—NH—C_6H_5\end{cases},$$

durch Condensation von 10 Th. Salol mit 6,5 Th. Phenylhydrazin gewonnen werden. Der Verlauf ist nicht völlig glatt, da geringe Mengen Ammoniak und Benzol entweichen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 131°. Breite Blätter, in Wasser sehr schwer löslich, in Säuren kaum. Sie reduciren Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Besonderes Interesse schienen mir die Salicylbenzidine zu beanspruchen, weil sie werthvolle Farbstoffcomponenten abgeben konnten. Man braucht nur 10 Theile Salol mit 12 Theilen (ber. 8,5) Benzidin 5—10 Minuten lang auf 230° zu erhitzen, um das Monosalicylbenzidin in nahezu quantitativer Menge zu erhalten. Unverändertes Benzidin wird durch Behandlung mit Natronlauge entfernt. Salicylbenzidin schmilzt noch nicht bei 250° und wird leicht durch Natriumnitrit in eine hochgelbe, unlösliche Diazoverbindung übergeführt. Sie kuppelt mit alkalischer $\beta$-Naphtollösung zu einem violetten Farbstoff, der sich in conc. $H_2SO_4$ tief roth mit rothvioletter Oberflächenfarbe löst und dann durch Wasserzusatz unter vorübergehender Blaufärbung in braunen Flocken ausgefällt wird. Das diazotirte Salicylbenzidin liefert mit Natriumsalicylat einen braunen Farbstoff, der nach dem Aussalzen in Wasser schwer löslich ist und von conc. Schwefelsäure mit rothgelber, in dünner Schicht rosa Farbe aufgenommen wird. Die entsprechende, mit naphtionsaurem Natron gebildete Verbindung ist gleichfalls unansehnlich und ohne tinctoriellen Werth. Sie löst sich tief

violettbraun in Schwefelsäure. Disalicylbenzidin, durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Salol erhalten, ist äusserlich dem Monosalicylbenzidin sehr ähnlich. Es scheint unter geeigneten Bedingungen auch mit salpetriger Säure zu reagiren.

### 4. Verhalten des Salols gegen Phenole.

Erhitzt man das Salol par excellence mit höheren Phenolen, so tritt eine Umsetzung derart ein, dass das höhere Phenol die Carbolsäure aus dem Molekül verdrängt. Beispielsweise erhält man durch Einwirkung von β-Naphtol Salicyl-β-Naphtol:

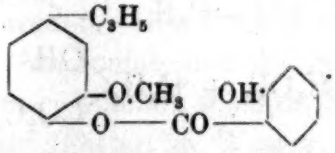
$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2—C_6H_5\end{matrix} + C_{10}H_7—OH$$

$$= C_6H_5OH + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2C_{10}H_7\end{matrix}.$$

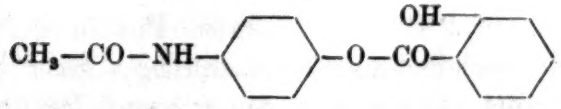
Die Ausbeuten sind meist sehr gut und die Reinigung der Verbindungen bieten keine Schwierigkeiten. Von technischem Werth ist die Methode besonders, wenn man es mit empfindlichen Phenolen zu thun hat, die die Anwendung von Condensationsmitteln wie Phosgen, Phosphoroxychlorid u. s. w. nicht ertragen, ohne Zersetzung und Verharzung zu erleiden. Man kann z. B. mühelos Salicyleugenol gewinnen, dessen directe Darstellung aus den Componenten bisher nicht gelungen ist. Man kann ferner die Monosalicylsäureester mehrwerthiger Phenole — des Resorcins u. A. m. — glatter erhalten, als es sonst möglich ist. Condensirt man molekulare Menge Salicylsäure und Resorcin mittelst Phosphoroxychlorid, so ist das Reactionsprodukt durch nicht unbeträchtliche Mengen des Disalicylresorcins verunreinigt. Schliesslich vermeidet man die Bildung phosphorhaltiger Nebenprodukte, die die Ausbeute vermindern und die Reinigung der Substanzen erschweren könnten. Im angegebenen Sinne reagiren folgende Phenole mit Salol: m-Kresol, o- und p-Nitrophenol, p-Amidophenol, p-Acetamidophenol, Thymol und Carvacrol, α- und β-Naphtol, Guajakol, Brenzcatechinmonoäthyläther, Kreosol, Eugenol, Resorcin, Pyrogallol, Salicylamid u. s. w. Es braucht nicht erwähnt zu

werden, dass sich auch die Kresotinsäurephenolester ganz analog wie Salol verhalten, und dass sich auch Salicylkresol mit complicirteren Phenolen umsetzt. Bei der Ausführung der Reaction ist es zweckmässig, längere Zeit auf höhere Temperaturen zu erhitzen, ferner dafür zu sorgen, dass das frei werdende Phenol abdestilliren kann, und womöglich das höhere Phenol im Ueberschuss anzuwenden.

Salicyleugenol: Berechnete Mengen Salol und Eugenol werden ca. 1 Stunde lang auf 190°—200° erhitzt. Man verjagt das abgespaltene Phenol und überschüssiges Eugenol durch Wasserdampf und rührt das auf üblichem Wege isolirte Reactionsprodukt mit wenig Alkohol an. Salicyleugenol scheidet sich bald in Krystallen ab. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt.




Kleine Prismen; in Alkohol ziemlich schwer löslich; Schmelzp. 73°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön rosenrother Farbe und giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Ganz analog wird Salicylguajakol erhalten. Ausbeute quantitativ. Zur Gewinnung von Salicyl-$\beta$-Naphtol erhitzt man 5 Theile Salol mit 3,5 Theilen Naphtol 1 Stunde lang auf etwa 180°—200°. Das Reactionsprodukt erstarrt nach dem Waschen mit Wasser, krystallisirt aus Alkohol sehr schön; in Wasser unlöslich. Schmelp. 95°. Ausbeute quantitativ. Mit Eisenchlorid braune Färbung. Salicylcarvacrol wurde als nichterstarrendes Oel gewonnen. Salicyl-m-Kresol: Man lässt ein Gemisch von 5 Theilen Salol und 4 Theilen m-Kresol 2 Stunden lang gelinde sieden. Ausbeute quantitativ, Schmelzp. 170°. Blättchen aus Alkohol, in dem sie schwer löslich sind. Salicyl-p-acetamidophenol: Man wendet 15 Theile Salol und 3,5—3,6 Theile p-Acetamidophenol an, $^3/_4$ Stunde lang bei 200°—210° erhitzt. Die mit Wasser behandelte Schmelze erstarrt schnell. Das Acetamidosalol kann aus Alkohol umkrystallisirt werden, wird aber zweckmässig vorher getrocknet und mit etwas Benzol angerieben, in dem es fast unlöslich ist. Schmelzp. 185°.



Die Verbindung ist unter dem Namen „Salophen“ als geschätztes Heilmittel bekannt. Sie wird durch Alkali in Essigsäure, Salicylsäure und p-Amidophenol gespalten. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft blau, die alkoholische giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Etwas complicirter gestaltet sich die Einwirkung des Salols auf p-Amidophenol, weil hier je nach den Mengenverhältnissen zwei verschiedene Verbindungen entstehen können. Das Amidophenol kann im Sinne der früher besprochenen Gleichung als Base oder aber zugleich auch als Phenol auftreten:

I. $NH_2C_6H_4—OH + C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2—C_6H_5\end{cases}$

$= C_6H_4\begin{cases}OH\\CO—NH—C_6H_4OH\end{cases} + C_6H_5—OH$.

II. $NH_2C_6H_4—OH + 2C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2—C_6H_5\end{cases}$

$= C_6H_4\begin{cases}OH\\CO—NH—C_6H_4—O—CO\end{cases}\begin{matrix}OH\\\end{matrix}C_6H_4 + 2C_6H_5—OH.$

Monosalicyl-p-amidophenol krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Körnern, aus sehr verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 168°—169°. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft schön blau, die wässrige Suspension wird durch Eisenchlorid weinroth-rothviolett gefärbt. Aus 5 Theilen Salol und 2,5 Theilen Amidophenol resultirten fast 5 Theile Salicylamidophenol; in Alkohol sehr leicht löslich. Es geht bei erneuter Behandlung mit Salol in Disalicyl-p-amidophenol, Schmelzp. 176°, über, das vortheilhafter bei einstündigem Erwärmen von 5 Theilen Salol mit 1,3 Theilen Amidophenol auf 200° gebildet wird. In Alkohol schwer löslich. Seine alkalische Lösung bleibt an der Luft unverändert. Monosalicylresorcin, Schmelzp. 137°, zeigt in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid eine violettrothe, später braune Färbung, und giebt nicht die Fluoresceinreaction. Zur Darstellung der beiden Salicylhydrochinone erhitzt man die

Bestandtheile auf 210°—250°, wobei Phenol in Strömen abdestillirt. Je nachdem man überschüssiges Salol oder Hydrochinon anwendet, erhält man überwiegend Di- oder Monosalicylhydrochinon. Ersteres ist in heissem Alkohol sehr schwer, letzteres leicht löslich. Disalicylhydrochinon schmilzt bei 150°—151°, krystallisirt aus Eisessig, von dem es in der Wärme reichlich aufgenommen wird, in dicken, pfeilspitzenartigen, charakteristischen Blättern, die sich in Aceton leicht lösen. Monosalicylhydrochinon schmilzt bei 96°—98°, krystallisirt aus verdünntem Eisessig in feinen Blättchen, die sich in Aether und Alkohol spielend, in Benzin schwer lösen und in Aceton zerfliessen. Sie geben mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Man kann Salol längere Zeit mit Gaultheriaöl auf höhere Temperatur erhitzen, ohne dass eine Umsetzung eintritt. Dagegen wirkt Salicylamid leicht ein. Man wendet auf 10 Theile Salicylamid 18 Theile Salol an und erhitzt $3^1/_2$ Stunden lang auf 215°—220°. Löst man die Schmelze im gleichen Volumen Alkohol, so findet bald eine starke Abscheidung eines gelblichen, krystallinischen Pulvers statt. Die Reaction scheint nicht im erwarteten Sinne verlaufen zu sein. Anscheinend ist Disalicylamid entstanden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO-NH_2\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2-C_6H_5\end{matrix}\right.$$

$$= C_6H_5OH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO-NH-CO\end{matrix}\right.\begin{matrix}OH\\ \end{matrix}\Big\rangle C_6H_4.$$

Die Verbindung kann aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ihre alkoholische Lösung wird durch Alkohol ganz schwach braun gefärbt. Kocht man die Substanz mit Wasser, so zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid. Schmelzp. 200°—203°. Disalicylamid färbt sich mit Natronlauge hochgelb und wird durch Kochen mit Alkalien unter Bildung von Ammoniak und Salicylsäure zersetzt.

p-Kresotinsäure-$\beta$-Naphtol ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leicht löslich, in Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig spielend. Schmelzp. 103°—104°. Weisse, schimmernde Blättchen.

Di-p-Kresotinsäureresorcinester. Aus Alkohol Kugeln feiner Nadeln. Schmelzp. 106°—107°. Di-p-Kresotinsäurehydrochinonester, dem niederen Homologen sehr ähnlich, in heissem Alkohol nur spurenweise löslich, in heissem Eisessig schwer; lange, büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp. 197°—198°; in Aether und Aceton schwer löslich. Keine Farbreaction mit $FeCl_3$.

Es war zu vermuthen, dass nicht bloss Salicylsäurephenolester, sondern auch analog constituirte Derivate anderer Säuren sich dem Salol ähnlich verhalten würden. Doch zeigte sich, dass Acetylphenol bei längerer Behandlung mit Resorcin und Pyrogallol nur spurenweise Acetylresorcin, bezw. Acetylpyrogallol lieferte. Desgleichen konnte aus Benzoylphenol durch längere Einwirkung von Eugenol nur eine minimale Menge Benzoyleugenol erhalten werden. Schmelzp. 170°. Lösung in conc. Schwefelsäure rothgelb. Dagegen wurden mit Cinnamylphenol günstige Resultate erzielt. In sehr glatter Umsetzung konnte z. B. Cinnamylguajakol (Schmelzpunkt des Rohproduktes 121°) isolirt werden.

5. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Salol führt zu neuen amorphen Körpern, deren genaue Erforschung zunächst eingestellt wurde.

# Ueber die Haloïdoxysäuren;

von

P. Melikoff.

Während meiner Untersuchungen über die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure zu ungesättigten Säuren gelangte ich zu dem Schlusse, dass in der Vertheilung der Elemente der unterchlorigen Säure bei der Bildung von Chloroxysäuren keine bestimmte Regelmässigkeit herrscht: bei der Addition können sich wie $\alpha$-, so auch $\beta$-Chloroxysäuren bilden, wobei jede einzeln oder beide gleichzeitig entstehen können.

In der gegenwärtigen Notiz beabsichtige ich einige neue Thatsachen mitzutheilen, welche meine früheren Schlussfolgerungen bekräftigen. Ich thue dies hauptsächlich deshalb, weil während der letzten Zeit einige Forscher sich wieder mit dem Studium dieser Frage beschäftigen.

## Chlorhydrakrylsäure.

Bei der Einwirkung von HOCl auf die Akrylsäure bilden sich, wie meine früheren Untersuchungen erwiesen haben[1]), zwei Säuren: die $\beta$-Chlormilchsäure und die Chlorhydrakrylsäure. Diese Säuren wurden mittelst ihrer Zinksalze getrennt, wobei die Anwesenheit der Chlorhydrakrylsäure dadurch bewiesen wurde, dass bei der Reduktion und durch Behandeln des Reduktionsproduktes mit Jodwasserstoff sich $\beta$-Jodpropionsäure bildete. Ausser der angegebenen Thatsache, welche auf die Anwesenheit der Chlorhydrakrylsäure hinweist, habe ich nochmals ihre Bildung durch Abspaltung von Wasser und Bildung von $\alpha$-Chlorakrylsäure bestätigt.

Letztere bildet sich bei der Destillation der Chorhydrakrylsäure mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} \quad -H_2O = \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C.Cl \\ | \\ COOH \end{array} .$$

---

[1]) Ber. 13, 2153.

α-Chlorakrylsäure schmilzt nach dem Auskrystallisiren aus Aether bei 64°—65° und giebt das für α-Chlorakrylsäure charakteristische Baryumsalz in Gestalt glänzender Blättchen.

0,2828 Grm. Salz verloren 0,0266 Grm. Wasser und gaben 0,1724 Grm. $BaSO_4$.

| | Gefunden: | Ber. für $(C_3H_2ClO_2)_2Ba + 2H_2O$: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9,41 | 9,37 % |
| Ba | 35,83 | 35,67 „. |

β-Chlormilchsäure giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure überhaupt keine Chlorakrylsäure.

Aethyläther der Chlorhydrakrylsäure, $C_3H_4(C_2H_5)ClO_3$, wurde durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit HCl erhalten. Beim Verdunsten des Alkohols und nach Waschen mit Wasser, in welchem der Aether unlöslich ist, wurde er destillirt. Der Siedepunkt des Aethers liegt zwischen 207°—208°, also fast bei derselben Temperatur, wie der des Aethers der β-Chlormilchsäure.

0,3598 Grm. gaben 0,3358 Grm. AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Cl | 23,36 | 23,27 %. |

Bei der Einwirkung von $PCl_5$ oder von Salzsäure auf Glycerinsäure (auf ein Vol. Glycerinsäure ein halbes Vol. Salzsäure) bildet sich, wie A. Werigo und ich[1]) gezeigt haben, nicht krystallinische Chlormilchsäure. Als wir damals mit der Lösung dieser Frage beschäftigt waren, waren die isomeren Chlormilchsäuren noch unbekannt, weshalb wir damals auch nicht beurtheilen konnten, ob die von uns erhaltene Säure ein Gemisch isomerer Säuren darstellte, oder nur eine von ihnen. Wir begnügten uns nur mit der Thatsache, dass sich Chlormilchsäure bildet. Michael wiederholte unsere Arbeiten und es gelang ihm nicht, auf die von uns beschriebene Weise die Säure zu erhalten, weshalb er auch die Möglichkeit ihrer Bildung in Abrede stellte.[2])

Ich halte es für nöthig beizufügen, dass die Bildung der Chlormilchsäure aus Glycerinsäure nicht nur auf Grund der

[1]) Ber. 12, 178.
[2]) Dies. Journ. [2] 60, 417.

Analyse bewiesen ist, sondern auch durch die umgekehrte Umwandlung in Glycerinsäure bei der Einwirkung von Silberoxyd, wie auch durch das Entstehen von Amidomilchsäure. Letztere Thatsache beseitigt jeglichen Zweifel an der thatsächlichen Bildung der Chlormilchsäure aus Glycerinsäure. Dabei muss ich aber bemerken, dass mit der Chlormilchsäure sich zugleich auch Bichlorpropionsäure bildet, von welcher man erstere durch wiederholte fractionirte Fällung des Baryumsalzes mit Alkohol mehr oder weniger zu befreien im Stande ist.

### Bromoxybuttersäure.

Unterchlorige Säure wirkt auf krystallinische Krotonsäure hauptsächlich unter Bildung von $\alpha$-Chloroxybuttersäure.[1]) Um die Frage zu lösen, ob sich unterbromige Säure (HOBr) auch derartig verhalte, liess ich auf letztere Crotonsäure einwirken. Das Produkt dieser Einwirkung wurde mit Aether ausgezogen, der Auszug mit Schwefelwasserstoff behufs Fällung von HgS gesättigt und nach dem Filtriren der Aether abdestillirt. Die sich bildende Säure sättigte ich mit kohlensaurem Zink, wonach die wässrige Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde. Das Zinksalz setzte sich krystallinisch ab und wurde mittelst Pressen zwischen Papier von Beimischungen befreit. — Die aus dem Zinksalze erhaltene freie Bromoxybuttersäure wurde aus Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 86°—87°.

0,3702 Grm. Substanz gaben 0,3779 Grm. AgBr.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Br | 43,43 | 43,71 % |

Diese Säure liefert bei Destillation mit $H_2SO_4$ $\alpha$-Bromcrotonsäure, welche in rhombischen Prismen krystallisirt und bei 104° schmilzt.[2]) Also stellt es sich heraus, dass HOBr, indem sie sich mit der Crotonsäure vereinigt, hauptsächlich $\alpha$-Bromoxybuttersäure bildet. Trotzdem diese Säure eine homogene krystallinische Structur aufweist und beim Abspalten von Wasser

[1]) Ann. Chem. **234**, 198.

[2]) Bromcrotonsäure schmilzt auch bei 105°—106°. Der geringe Unterschied erklärt sich vielleicht durch die Anwesenheit der Spuren von $\beta$-Bromcrotonsäure.

α-Bromcrotonsäure liefert, enthält sie doch Spuren von β-Brom-α-Oxybuttersäure, über deren Anwesenheit ich auf Grund der Zersetzung des Natriumsalzes urtheilen konnte. Ich habe zusammen mit Petrenko-Kritschenko gezeigt[1]), dass sich das Natriumsalz einer β-Chloroxysäure beim Erwärmen unter Bildung entweder von Aldehyd oder Keton zersetzt. Um die Frage zu lösen, ob das Additionsprodukt von HBrO zu Crotonsäure auch β-Bromoxybuttersäure enthält, neutralisirte ich das Additionsprodukt mit einer äquivalenten Menge von $Na_2CO_3$ und destillirte es. Das Destillationsprodukt, welches nach Propionaldehyd roch, lieferte nach dem Durchschütteln mit Silberoxyd eine geringe Menge von Propionsäure. Die von der Destillation übriggebliebene Flüssigkeit reagirt sauer, was auf Bildung von β-Methylglycerinsäure hinweist. Folglich bildet sich bei der Addition von HBrO zur Crotonsäure hauptsächlich α-Bromoxybuttersäure, β-Bromoxybuttersäure findet sich nur in geringer Menge.

β-Brom-α-Oxybuttersäure habe ich rein durch Einwirkung von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff auf β-Methylglycidsäure erhalten. Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten aus Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Diese Säure krystallisirt in rhombischen Prismen und schmilzt bei 96°—97°.

0,378 Grm. lieferten 0,3853 Grm. AgBr.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Br | 43,36 | 43,71 %. |

Zur Bestimmung der Constitution dieser Säure wurde das Zersetzungsprodukt des Natriumsalzes untersucht. Das nach der Destillation übrig gebliebene Produkt reagirte alkalisch, das Destillat aber enthielt Propionaldehyd, welcher mit Silberoxyd Propionsäure bildete, wie folgende Analyse beweist.

0,1663 Grm. der Substanz lieferten 0,0993 Grm. Ag.

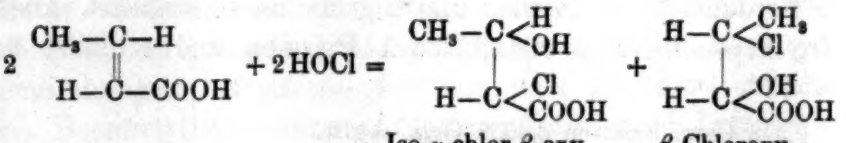
| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Ag | 59,71 | 59,66 %. |

Beim Zersetzen des Natriumsalzes bildet sich also Propionaldehyd, was darauf hinweist, dass die angegebene Säure β-Brom-α-Oxybuttersäure, $CH_3—CHBr—CHOH—COOH$, dar-

[1]) Journ. der russ. chem. Ges. **21**, 393; Ann. Chem. **266**, 370.

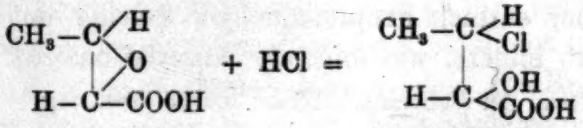
stellt. Diese Säure besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, beim Abspalten der Wasserelemente $\beta$-Bromcrotonsäure zu bilden, wodurch sie sich von den $\beta$-Haloïdderivaten der Milchsäure unterscheidet. Beim Destilliren der $\beta$-Brom-$\alpha$-Oxybuttersäure mit Schwefelsäure erhielt ich eine geringe Menge Bromcrotonsäure vom Schmelzpunkt 94°, welche in monoklinen Prismen krystallisirt. Wie der Schmelzpunkt, so weist auch die krystallinische Form darauf hin, dass die Säure $\beta$-Bromcrotonsäure darstellt.

Während die normale Crotonsäure bei der Addition mit HOCl oder HOBr hauptsächlich $\alpha$-Haloïdoxysäuren liefert, so bildet die Isocrotonsäure mit HOCl zwei Produkte (das dritte Produkt, $\alpha$-Chlor-$\beta$-Oxybuttersäure, bildet sich Dank der Anwesenheit von krystallinischer Crotonsäure in der Isocrotonsäure.[1]) Wenn man die Derivate, welche der Isocroton- und Angelicasäure entsprechen, Isoverbindungen nennen könnte, so müsste man die Einwirkung der HOCl auf die Isocrotonsäure folgendermaassen ausdrücken: bei der Addition bilden sich Iso-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Oxybuttersäure und $\beta$-Chlor-$\alpha$-Oxybuttersäure:



Iso-$\alpha$-chlor-$\beta$-oxybuttersäure, Schmelzp. 85,5°. $\beta$-Chloroxybuttersäure, Schmelzp. 85°—86°.

Der Isocrotonsäure entspricht auch Iso-$\beta$-Chloroxybuttersäure, welche sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isoglycidsäure bildet:



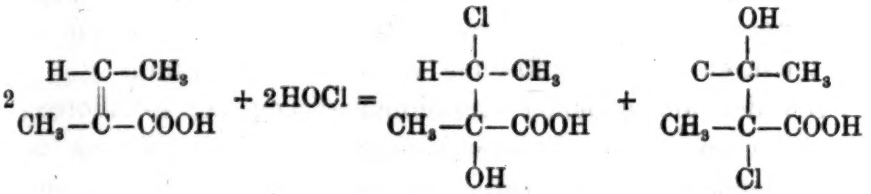
Iso-$\beta$-chlor-$\alpha$-oxybuttersäure, Schmelzp. 125°.

Die beiden $\beta$-Chloroxysäuren, die Iso-$\beta$-Chlor-$\alpha$-Oxybuttersäure, sowie $\beta$-Chlor-$\alpha$-Oxybuttersäure zersetzen sich beim

[1]) Ann. Chem. **266**, 358.

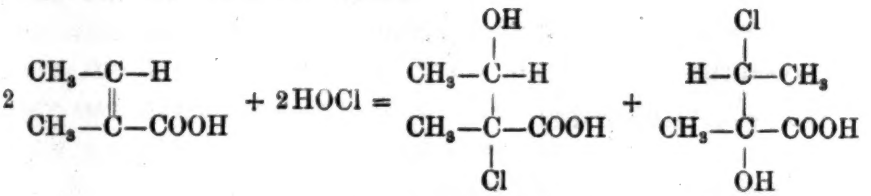
Neutralisiren mit $Na_2CO_3$ und Erwärmen, wobei sich Propionaldehyd bildet. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf beide isomeren $\alpha$-Chloroxybuttersäuren bildet sich Chlorcrotonsäure. Auf Grund dieser Verhältnisse kann man den Schluss ziehen, dass die entsprechenden Derivate der beiden isomeren Crotonsäuren unter einander stereoisomer sind.

Die Tiglin- und Angelicasäure weisen dasselbe Verhalten zur HOCl auf, wie die Untersuchungen bewiesen, welche ich zusammen mit Petrenko-Kritschenko angestellt habe.[1]) Die Tiglinsäure liefert zwei Produkte: $\alpha$- und $\beta$-Chloroxyvaleriansäure:



$\beta$-Chlor-$\alpha$-oxyvaleriansäure, Schmelzp. 75°. — $\alpha$-Chlor-$\beta$-oxyvaleriansäure, Schmelzp. 111,5°.

Bei der Einwirkung von HOCl auf die Angelicasäure erhält man zwei Säuren: die $\beta$-Chloroxyvalerian- und die Iso-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Oxyvaleriansäuren. Ein analoges Verhalten der HOCl hat auch Herr A. Albitzky[2]) beim Untersuchen der ungesättigten Säuren gefunden.

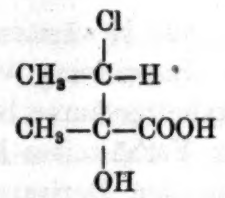


Iso-$\alpha$-chlor-$\beta$-oxyvaleriansäure, Schmelzp. 108°. — $\beta$-Chlor-$\alpha$-oxyvaleriansäure, Schmelzp. 75°.

Die Iso-$\alpha\beta$-Dimethylglycidsäure, welche aus der Iso-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Oxyvaleriansäure gewonnen wird, addirt HCl und liefert Iso-$\beta$-Chlor-$\alpha$-Oxyvaleriansäure vom Schmelzpunkte 92°, welcher folgende Formel zukommt:

---

[1]) Ann. Chem. **257**, 116.
[2]) Dies. Journ. [2] **61**, 94.



Die beiden isomeren $\beta$-Chloroxyvaleriansäuren, mit Soda neutralisirt, zersetzen sich beim Erwärmen, indem sie Aethylmethylketon bilden; folglich sind beide Säuren stereoisomer, wie es auch die Tiglin- und Angelicasäure sind, von denen sie abstammen. Die isomeren $\alpha$-Chlor-$\beta$-Oxyvaleriansäuren, die eine vom Schmelzp. 111,5°, die andere 103°, müssen ebenfalls unter einander stereoisomer sein und beide das Chlor mit dem tertiären Kohlenstoffatome verbunden enthalten.

Bei der angegebenen Zusammensetzung der $\alpha$-Chloroxyvaleriansäuren ist eine Wasserelimination und die Bildung von entsprechenden Chlorderivaten der ungesättigten Säuren ausgeschlossen. In der That gelang es mir nicht, beim Erwärmen beider $\alpha$-Chloroxyvaleriansäuren mit $H_2SO_4$ Chlorderivate der ungesättigten Säuren zu erhalten. Dieses negative Resultat beweist die Stereoisomerie beider $\alpha$-Chloroxysäuren.

Auf Grund der angeführten Thatsachen kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass bei der Addition der unterchlorigen oder der unterbromigen Säure zu ungesättigten Säuren keine besondere Regelmässigkeit herrscht, und dass den stereoisomeren ungesättigten Säuren stereoisomere Derivate der Oxysäuren entsprechen.

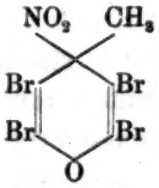
Odessa, Universität.

# Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Phenolen;

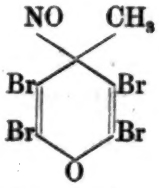
von

**Th. Zincke.**

Gelegentlich einer Reihe von Versuchen über die Bildung von Nitroketonen aus Brom- und Chlorphenolen habe ich auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf derartige Phenolderivate untersucht. Ich hoffte so Nitrosoketone zu erhalten, welche mit den Nitroketonen in Parallele gestellt werden konnten.




Nitroketon




Nitrosoketon.

Wie die Versuche gezeigt haben, verläuft die Reaction aber in ganz anderer Weise, es entstehen, wenn überhaupt Einwirkung stattfindet, immer Nitrophenole, niemals ketonartige Verbindungen und ebenso wenig Nitrosophenole.

Die Bildung dieser Nitrophenole kommt so zu Stande, dass die Gruppe $NO_2$ an Stelle von Halogen oder — was sehr bemerkenswerth ist — an Stelle von Wasserstoff tritt, je nach der Natur des Ausgangsmaterials.

Für die Bromderivate einwerthiger Phenole scheint diese Reaction ganz allgemein gültig zu sein, ich habe verschiedene Phenole in der angegebenen Richtung untersucht und immer Einwirkung beobachtet, doch reagiren die Perbromderivate im Allgemeinen langsamer und weniger glatt. Die entsprechenden Chlorphenole sind nicht so reactionsfähig, hier bleibt die Einwirkung häufig aus.

In den meisten Fällen wurde so verfahren, dass das betreffende Phenolderivat in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung festes Natriumnitrit hinzugefügt wurde. Die Einwirkung tritt schon in der Kälte ein und verläuft meistens sehr rasch. An

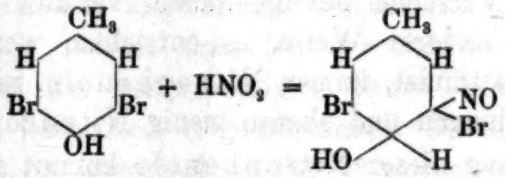
Stelle von Natriumnitrit kann auch Aethyl- oder Amylnitrit angewendet werden; bei den leicht löslichen Phenolderivaten bieten diese Reagentien aber keine Vortheile, bei den in Eisessig schwer löslichen sind sie zuweilen dem Natriumnitrit vorzuziehen.

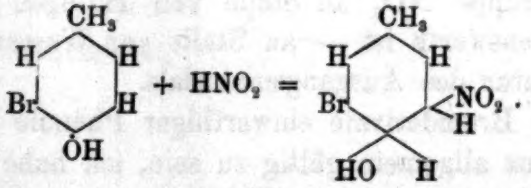
Was den Verlauf der Reaction angeht, so kann man da, wo die Nitrogruppe an Stelle von Halogen tritt, einen einfachen Austausch annehmen, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_2Br_3(OH) + HNO_2 = C_6H_2Br_2(NO_2)(OH) + HBr.$$

Wird aber ein H-Atom durch $NO_2$ ersetzt, wie dieses z. B. bei dem p- und o-Bromkresol der Fall ist, so ist ein Freiwerden von 2 Wasserstoffatomen kaum denkbar, es wird gleichzeitig Reduction der salpetrigen Säure eintreten.

Meiner Meinung nach verläuft die Reaction in beiden Fällen so, dass zunächst Addition von $HNO_2$ stattfindet; die entstehenden unbeständigen Additionsprodukte verhalten sich dann verschieden, das eine spaltet Halogenwasserstoff ab, das andere verliert unter dem oxydirenden Einfluss der überschüssigen salpetrigen Säure 2 Atome Wasserstoff:

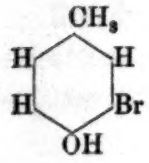
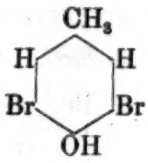
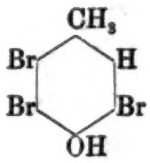


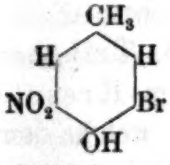
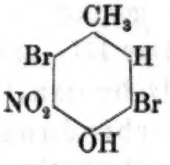
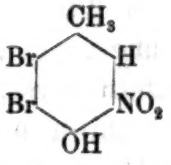
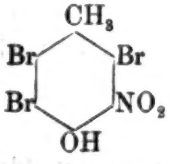

Dass sich zunächst Nitrosophenole bilden sollten und diese dann zu Nitroderivaten oxydirt würden, halte ich für ausgeschlossen.

Sehr gute Resultate sind bei der Untersuchung der Bromide der Kresole erhalten worden.

Das p-Kresol lässt sich leicht in ein Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromderivat überführen, welche durch die Formeln

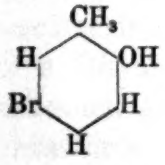
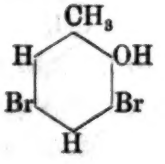
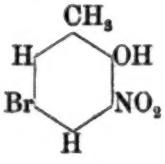
ausgedrückt werden müssen. Alle vier reagiren mit Natriumnitrit und Eisessig.[1]) Mono- und Dibrom-p-Kresol geben eine und dieselbe Verbindung: ein Monobromnitro-p-Kresol; das Tribromderivat liefert ein Dibromnitro-p-Kresol und das Tetrabromderivat ein Tribromnitro-p-Kresol, doch verläuft in letzterem Falle die Reaction wenig glatt und die Verbindung ist schwer rein darzustellen. Den entstehenden Nitroderivaten kommen die folgenden Formeln zu:



oder



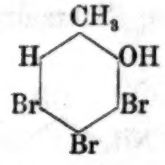
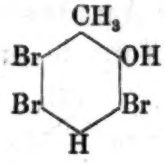
Schmelzp. 68°. Schmelzp. 124°. Schmelzp. 160°.

In gleicher Weise verhält sich o-Kresol, auch hier sind die vier Bromderivate leicht zugänglich und die Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig verläuft bei allen ziemlich glatt.[2])

Das Mono- und das Dibrom-o-Kresol geben dasselbe Derivat: ein Monobromnitro-o-Kresol (Schmelzp. 88°).

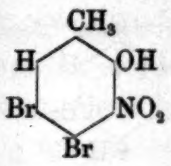

und

geben


Das Tribrom-o-Kresol, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

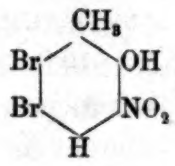



liefert Dibromnitro-o-Kresol (Schmelzp. 141°).

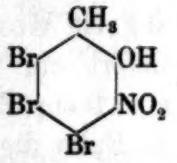
[1]) Fr. Wagner, Dissertation, Marburg 1899.
[2]) A. Hedenström, Dissertation, Marburg 1899.




oder



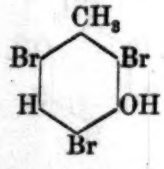

Aus dem Tetrabrom-o-Kresol endlich entsteht Tribromnitro-o-Kresol (Schmelzp. 156°).



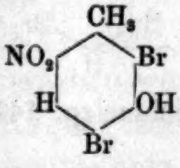

Weniger einfach liegen die Verhältnisse bei den Bromderivaten des m-Kresols.[1]) Das Tetrabrom-m-Kresol giebt Gemische, deren Trennung nicht gelang; sie scheinen eine Dinitroverbindung zu enthalten. Das Di- und das Tribrom-m-Kresol liefern verschiedene Dibromnitro-m-Kresole, diese wieder verschiedene Amidoverbindungen, welche dann bei der Oxydation nach Foster's Beobachtungen in ein und dasselbe Dibromtoluchinon:

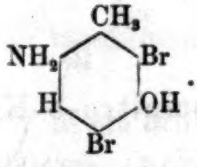
übergehen.

Die Umwandlung des Tribrom-m-Kresols



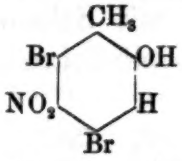
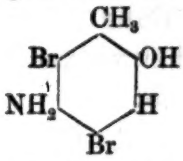

auf erwähnte Weise in jenes Chinonderivat ist leicht verständlich; dem Nitrodibromkresol (Schmelzp. 128°) und der entsprechenden Amidoverbindung (Schmelzp. 116°) kommen die folgenden Formeln zu:



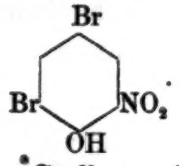

[1]) A. M. Foster, Dissertation, Marburg 1898.

Die isomeren Verbindungen, welche ebenfalls Dibromtoluchinon liefern, können aber keine m-Kresolderivate mehr sein, sie müssen der Orthoreihe angehören und den Formeln

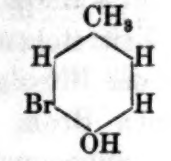
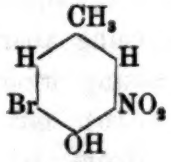
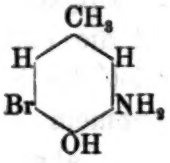
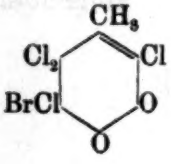
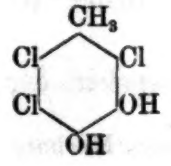
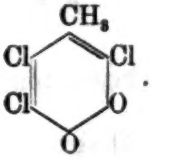
entsprechen. Die Annahme einer Umlagerung ist nicht zu vermeiden, wenn die Beobachtungen richtig sind; erklären liesse sich der Uebergang von der m-Reihe in die o-Reihe durch Anlagerung und Wiederaustritt von Wasser.

Auffällig erscheint, dass in der m-Reihe die Nitrogruppe sich in p-Stellung zur OH-Gruppe stellt, während sie in der o- und p-Reihe die o-Stellung einnimmt. Auch beim Bi- und Tribromphenol ist das der Fall, beide geben mit salpetriger Säure:

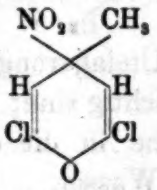


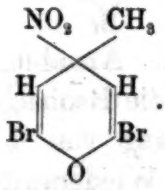
Der Nachweis der o-Stellung der Nitrogruppe ist bei diesen Derivaten leicht dadurch zu erbringen, dass man sie zunächst amidirt und die Amidoverbindung der Einwirkung von Chlor unterwirft. Es entstehen Diketoverbindungen, welche durch Reduction in Dioxyverbindungen übergehen. Letztere geben, wenn sie die OH-Gruppen in o-Stellung enthalten, also Brenzcatechinderivate sind, bei der Oxydation mit Salpetersäure o-Chinone, welche sich durch ihre intensiv rothe Farbe zu erkennen geben. Die verschiedenen Operationen sind leicht durchzuführen und die Resultate zuverlässig.

Die folgenden Formeln geben ein Beispiel solcher Umwandlungen:

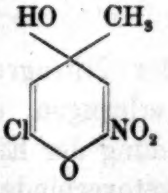







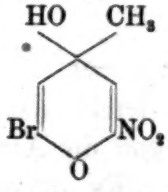
Einige der oben erwähnten Derivate lassen sich auch mit Hülfe von Salpetersäure darstellen, während bei anderen auf diese Weise Nitroketone entstehen. So kann man z. B. Dichlor- und Dibrom-p-Kresol mit Salpetersäure nicht nitriren, man erhält vielmehr die alkaliunlöslichen, leicht zersetzbaren Nitroketone:




Ein anderes Verhalten zeigen Monochlor- und Monobrom-p-Kresol; in essigsaurer Lösung lassen sie sich nitriren, es entstehen die Nitrohalogenderivate, welche auch mit salpetriger Säure dargestellt werden können. Mit Salpetersäure für sich behandelt, bilden sich dagegen Verbindungen von durchaus chinonartigem Charakter: Oxyketone, denen ich die Formel:




gebe; die Einwirkung geht hier über die Bildung der Nitroderivate hinaus.

Merkwürdig ist auch das Verhalten des Tribrom-p-Kresols gegen Salpetersäure[1]); in essigsaurer Lösung entsteht sofort das oben erwähnte Dibromnitro-p-Kresol, welches durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht werden kann. Man wird bei dieser Reaction die Abspaltung von Br.OH anzunehmen haben:

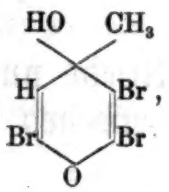
$$C_6HBr_2(CH_3)OH + NO_2.OH = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)OH + Br.OH.$$

Bleibt die essigsaure Lösung aber einige Zeit stehen, so verschwindet die Nitroverbindung wieder, und die Flüssigkeit enthält nunmehr ein Oxyketon mit 3 Atomen Brom, das ursprünglich abgespaltene Brom ist wieder aufgenommen worden.

Die Oxyverbindung entspricht der Formel:

---

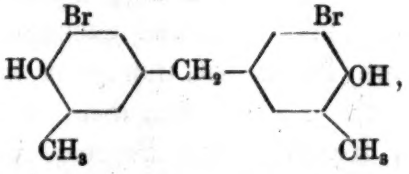
[1]) Fr. Wagner, Dissertation, Marburg 1899.



sie ist ein Analogon der von mir vor einigen Jahren aus Tetrachlor-p-Kresol dargestellten Verbindung[1]), krystallisirt in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 128° schmelzen; in Soda ist sie unlöslich, in Natronlauge leicht mit gelber Farbe löslich. Durch Reduction geht sie wieder in Tribrom-p-Kresol über und giebt eine in kleinen Täfelchen krystallisirende Acetylverbindung (Schmelp. 127°—128°).

Eine Erklärung dieser sehr eigenartigen Reaction vermag ich nicht zu geben, jedenfalls spielt die unterbromige Säure dabei eine Rolle, denn mit Hülfe von salpetriger Säure, welche nur zur Abspaltung von Bromwasserstoff führt, konnte die Oxyverbindung nicht gewonnen werden.

Auch complicirtere Phenole reagiren mit salpetriger Säure in der oben beschriebenen Weise. Untersucht wurden verschiedene Derivate des Diphenylmethans, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen und allgemeine Schlüsse lassen sich einstweilen nicht ziehen. Erwähnen will ich nur das Verhalten des Dibromdioxyditolylmethans:



welches beim Behandeln mit Nitrit das Brom sofort gegen $NO_2$ austauscht; weil die o-Stellung besetzt ist, kann ein einfacher Eintritt der Nitrogruppe nicht stattfinden.

Marburg. Mai 1900.

[1]) Ber. 28, 3121.

# Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie;

von

J. L. W. Thudichum.

## 1. Das Verhalten des Bilirubins zu Jod.

In diesem Journal Bd. 53 (1896), S. 314 u. f. habe ich eine Mittheilung „Ueber die Reactionen des Bilirubins mit Jod und Chloroform“ gemacht, und gezeigt, dass dabei kein Biliverdin, d. h. das mit Verlust von Kohlenstoff gebildete Oxydationsprodukt auftritt, sondern dass wenigstens vier Substitutionsprodukte entstehen, und dass die Reaction für quantitative Operationen gar nicht zu brauchen ist. Dadurch wurde eine 57 Seiten lange Abhandlung[1]) von Dr. Adolf Jolles in Wien vollständig widerlegt. Nichtsdestoweniger hat derselbe in diesem Journal[2]) einige seiner früheren Behauptungen aufzufrischen versucht, zu diesem Zwecke aber seinen Standpunkt so zu verändern sich genöthigt gesehen, dass die Leser, welche dem Gegenstand nicht folgen, darüber orientirt werden sollten.

Die Basis, auf welche er seine durch gar nicht vorhandene Analogie ihm eingegebene Arbeit zu gründen glaubte, nämlich die schon lange als nicht existirend nachgewiesene Oxydation des Bilirubins durch Brom, ist ihm jetzt unter den Händen entschlüpft. Alle die falschen Angaben, welche er über angebliche Formeln, Resultate und Processe von Rödeler und Maly gemacht hatte, sind ebenfalls aus dem neuen Text weggelassen. Also z. B. anstatt $C_{32}H_{36}N_4O_6$, der von Niemand ermittelten, sondern nur auf dem Papier gemachten, an sich in jeder Beziehung falschen Formel für Bilirubin, giebt er jetzt die ebenfalls ganz falsche, durch keine Analyse oder Verbindung gestützte Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Er hat nun nicht etwa Bilirubin analysirt oder durch Verbindungen definirt, oder das daraus durch Zuntz's Methode (aber nicht durch Jod) darstellbare Biliverdin untersucht, sondern spricht von einer

[1]) Pflüger's Archiv f. d. Physiol. 57 (1894), S. 1—57.

[2]) Dies. Journ. [2] 59 (1899), 308—319.

angeblichen Methode Maly's, Biliverdin herzustellen, die gar nicht existirt.

Ich hatte nachgewiesen, dass die von Dr. Jolles dem Bilirubin und Biliverdin zugesprochene und von ihm auf einer Tafel mit anderen ähnlichen Neuigkeiten abgebildeten Spectra diesen Körpern nicht zukommen. Er giebt nun jetzt an, dass seine Spectra mit „Substanz" erhalten worden seien, welche er als rein von einem Fabrikanten gekauft habe, während sie doch in der That unrein gewesen sei. Die von ihm skizzirten Absorptionsspectra waren daher Produkte der Unreinigkeiten in seinen Präparaten, und keineswegs der zu erforschenden Substanz selbst. Auf Seite 3 seiner Schrift in Pflüger's Archiv behauptet er die Identität seines aus Galle oder vermeintlichem Bilirubin durch Jod erhaltenen grünen Produkts mit „reinem Biliverdin spectroskopisch" bewiesen zu haben. Alles was er, ohne es zu wissen, bewiesen hat, war die Unreinheit aller seiner Präparate. Daraus folgt nun ganz unwiderleglich, dass er mit seinen Irrthümern, wenn ihnen Jemand traute, nur Wirrwarr hervorbringen würde, jedenfalls aber, dass seine angeblichen Mengeschätzungen, fälschlich Bestimmungen genannt, keinerlei Werth besitzen.

In seinem Aufsatz über diesen Gegenstand in den Wiener Monatsheften, der im Wesentlichen eine Wiederholung des Aufsatzes in diesem Journal ist, sagt Hr. Jolles, ich hätte mein Bromsubstitutionsprodukt des Bilirubins nicht analysirt. Diese Angabe ist nicht etwa eine Ermittlung des Hrn. Jolles selbst, sondern sie ist aus einem Aufsatz des weil. Prof. Maly abgeschrieben. Sie ist völlig unbegründet. Die Theorie der Bildung des Dibrombilirubins ist nicht nur durch die Zunahme des Bilirubins an Brom und das Weggehen des Bromwasserstoffs, sondern auch durch vollständige Elementaranalyse von zwei Präparaten, von denen eines über 20 Grm. wog, bewiesen worden. Die falsche Angabe von Maly habe ich schon lange widerlegt, und ich erhebe hiermit nochmals Protest gegen die Nachlässigkeit, mit welcher Hr. Jolles die Litteratur behandelt.

2. Neues Produkt der Conjecturalchemie.

Seitdem die sog. physiologische Chemie von der allgemeinen durch Professuren und litterarische Organe abgetrennt worden

ist, hat sie in allen Culturländern eine unablässige Verschlechterung erlitten. Ich habe dies an vielen Beispielen aus der Chemie des Harns, der Galle, des Gehirns und anderer Organe und Bestandtheile des Körpers bewiesen, hauptsächlich in Artikeln in diesem Journal, und in mehr als dreissig Artikeln in englischen medicinischen Zeitschriften. Um nicht mit Wiederholungen zu belästigen, weise ich an dieser Stelle auf drei von mir gemachte neueste Mittheilungen hin, welche in Virchow's Archiv für pathol. Anat. und Physiol. und für klin. Med. 150 (1897) 586, daselbst 153 (1898) 154 und 156 (1899) 284 erschienen sind. Zwei derselben betreffen hauptsächlich den schon vor 25 Jahren von mir widerlegten Irrthum, dass das sogenannte Urobilin, eine aus dem Harn isolirte, bisher nicht analysirte Substanz, mit dem Hydrobilirubin, einer aus Bilirubin durch Natriumamalgam erhaltenen Mischung von Pigmenten identisch sei. Diese von Maly in die Welt gesetzte falsche Angabe ist später von den physiologischen Chemikern weiter geschleppt worden, bis sie durch die Untersuchung der HHrn. F. G. Hopkins und A. E. Garrod in London eine weitere, und wie zu hoffen steht, endliche Abweisung erhielt. Letztere haben durch Elementaranalyse bewiesen, dass das Urobilin weiter nichts ist als das von mir im Jahre 1864 entdeckte und genau beschriebene, an acht Präparaten analysirte Omicholin.[1]) Ihr Urobilin enthält 4,11% Stickstoff; mein Omicholin 4,18% Stickstoff; Hydrobilirubin dagegen 9,75% Stickstoff. Darnach bedürfen die übrigen Unterschiede keiner weiteren Darlegung.

Nichtsdestoweniger hat Dr. Jolles durch Conjecturalchemie, welche z. B. durch Versuche an 5 Centigrm. unreiner Substanz mathematisch glatte Gleichungen hervorbringt, eine neue Form von Farbstoff, Bilixanthin, in Scene gesetzt. Dasselbe soll mit dem im Harn enthaltenen Uroxanthin identisch sein, welches er als seine neue Entdeckung ausgiebt.

Nun ist aber Uroxanthin der von dem früheren Wiener Professor der physiologischen Chemie Heller entdeckte besondere gefärbte Stoff, der sich vom eigentlichen gelben Harnfarbstoff, dem Urochrom, dadurch unterscheidet, dass er als diagnostisches Radical nicht wie dieses Uromelanin,

[1]) S. mein Werk „The Pathology of the Urine", 2. Aufl., S. 238.

sondern Indigoblau enthält und durch Chemolyse abgiebt. Diese Substanz wurde fälschlich mit einem aus der Indigopflanze erhaltenen Extract identificirt und Indican benannt. Nachdem ich nun nachgewiesen hatte, dass die indigogebende Substanz des Harns, das Indigogen oder Uroxanthin Heller's, keinen Zucker liefert, kein Glukosid, also nicht mit dem aus der Indigopflanze erhaltenen Glukosid, dem Indican, identisch war, existirte für den Gebrauch des Wortes Indican in der Urologie keine Rechtfertigung mehr. Eben weil nun Heller den Namen Uroxanthin für ein jedenfalls genügend gekennzeichnetes Educt gewählt, und sich dieser Name in der Litteratur eingebürgert hat, halte ich seine Anwendung auf ein anderes Produkt nach den Gesetzen der litterarischen Ethik für unerlaubt.

Als weiteren Beweis für die nachlässige Art, mit welcher manche physiologische Artikelschreiber mit den besten Entdeckungen der Vorgänger umgehen, erwähne ich das Schicksal von Heller's Urohodin, ein von ihm zuerst hervorgebrachtes Produkt. Dasselbe wurde von Conjecturchemikern, weil es neben dem Indigoblau erhalten wurde, und roth von Farbe war, für Indigoroth oder Indirubin erklärt. Allein die Elementaranalyse machte auch dieser Vermuthung ein Ende. Mein „Experiment über das Urohodin" in Pflüger's Archiv 15 (1877) 346 bewies, dass dasselbe, von einem ungefärbten Urohodinogen durch starke Salzsäure erhalten, keineswegs dem Indigoblau isomer sein kann, da es keinen Stickstoff, wohl aber 80% Kohlenstoff enthält. Seine Aetherlösung zeigte ein specifisches Absorptionsspectrum, in welchem alles Grün durch ein dunkles Band ausgelöscht ist, wenn Roth und Blau durchscheinen.

### 3. Eigenschaften und Oxydation des Bilirubins.

Das Bilirubin ist Gegenstand von mehreren anderen Untersuchungen gewesen, die alle zu offenbar irrigen Resultaten geführt haben, in erster Stelle, weil sie meist von falschen Prämissen, z. B. der Annahme, das Bilirubin sei der normale Gallenfarbstoff, d. h. das in der Ochsen- und Menschengalle gelöste Pigment, ausgingen. So hat Hr. William Küster in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der Gallenfarbstoffe" über

diesen Körper als Educt im eigentlichen Sinne gar nichts erforscht oder mitgetheilt, sondern sich nur über ein Zersetzungsprodukt eines Gallenfarbstoffs, das sogenannte Bilirubin verbreitet. Er hat dann ein ganzes Capitel der Beschreibung der Darstellung von angeblich krystallisirtem Bilirubin verfasst, ohne dass dabei auch nur ein einziger Krystall zum Vorschein gekommen wäre. Das Bild, welches er von einem Pröbchen seines bei 500facher Vergrösserung besehenen Produkts giebt, zeigt nur keulenförmige und nebenher lauter unregelmässige Gestalten, an denen weder Flächen, noch Kanten, noch Seiten, noch Winkel zu unterscheiden sind. Solche Sachen krystallisirt zu nennen, ist vollständig ungerechtfertigt. Meine Krystalle von Bilirubin, die ich sowohl in Umrissen in diesem Journal, als in Farbendruck, d. h. Chromolithographie (in meinem Werk „Chemical Identification of Disease, Taf. VII) abgebildet habe, waren durchaus rhombische Prismen und Tafeln, von 1—3 Millimet. Länge, braun in durchscheinendem, tief stahlblau schimmernd in reflectirtem Licht. Ich lehne daher die von dem Aussehen der Produkte des Hrn. Küster abgeleiteten Schlüsse für Reinheit seiner Produkte ab, und behaupte, dass alle Produkte von Bilirubin aus seinen Processen unrein waren. Den Beweis hat er selbst geführt durch seine Elementaranalysen von Proben, deren Kohlenstoff von 0,7% bis 1,3% zu hoch ist; aber namentlich der Stickstoff ist von 1,53%—2,89% zu hoch, wenn controllirt durch die Verbindungen des nach meiner Methode dargestellten und makroskopisch krystallisirten Bilirubins.

Das von Küster verwandte Dimethylanilin ist offenbar ein für die Zwecke der Reindarstellung des Bilirubins ganz ungeeignetes Lösungsmittel. Zunächst hat es basische Eigenschaften; sodann reagirt es sehr leicht mit anderen Körpern, namentlich der hohen Siedetemperatur wegen, und bleibt zum Theil in den Absätzen hängen. Die angeblichen Krystalle des Hrn. Küster enthielten offenbar alle etwas Dimethylanilin oder von demselben abgeleitete Produkte. Aus 10 Grm. sogenanntem Rohprodukt aus Chloroformlösung erhält er durch Dimethylanilin-Behandlung nur 3,3 Grm. seiner sogenannten Krystalle. Er meint selbst, die zwei Drittel seines Rohprodukts, von welchem die ganze Hälfte, also 5 Grm., sich in Dimethyl-

anilin gar nicht löste, während 1,8 Grm. darin gelöst blieben, wären vielleicht Umwandlungsprodukte des Bilirubins, die sich durch die Einwirkung des Dimethylanilins oder durch die hohe Temperatur gebildet haben könnten.

In seinen folgenden Paragraphen figurirt nun dieses ganz unreine Bilirubin, das 500fache Vergrösserung erfordert, um die minutiösen schinkenförmigen Keulen und unregelmässigen Massen zu zeigen, als „krystallisirtes Bilirubin". Er will nun Biliverdin darstellen, wählt aber gerade die Reaction mit Bleihyperoxyd in alkalischer Lösung, von welcher bereits lange vor mir bewiesen war, dass sie nicht zur Erreichung der Absicht führe. Nach mühsamen Analysen an seinen Bleihyperoxydprodukten, die er sich alle hätte sparen können, hätte er mehr studirt, fand er, dass „kein Biliverdin entstanden war". Dieses Resultat entsprach also der Ueberschrift: „Darstellung von Biliverdin u. s. w." durchaus nicht. In den Analysen der Produkte kommt der Kohlenstoff um etwa 2% zu hoch heraus. Beim nächsten Experiment ging „die Oxydation" über das (hypothetische) Biliverdin hinaus; es war also ebenfalls erfolglos. Das Produkt heisst jetzt nicht mehr „Biliverdin", was es weder im angeblich unter- noch im überoxydirten Zustand war, sondern „grüner Farbstoff". Mit saurem Kaliumchromat verlor die Substanz beim Sieden etwas Kohlensäure (wie das Bilirubin beim Uebergang in Biliverdin gethan haben müsste) und gab dann nach weiterer Oxydation durch Aetherauszug die Biliverdinsäure, $C_8H_9NO_4$, also genau mein Biliverdin mit einer Zugabe von zwei Atomen Sauerstoff. Das Bilirubin war durch die Bleihyperoxyd-Behandlung mehr gefärbt als oxydirt worden; deshalb konnte sich sein Radical in Gegenwart eines kräftigen Reagens von den Unbilden der beiden abortiven Behandlungen befreien.

### 4. Irrthümliche Berichte über biologisch-chemische Gegenstände in periodischen Zeitschriften der Chemie und Medicin.

Während mancher Jahre habe ich von Zeit zu Zeit falsche Berichte über Arbeiten sowohl meiner selbst als mir bekannter Forscher in der berichtenden Presse, welche Kolbe einst treffend die „wegelagernde" nannte, gesehen. Begegnete

man nur unbedeutenden Irrthümern, so würde man sie der Berichtigung durch die Kritik der Leser überlassen; aber ernsthaft sogenannte Berichte, welche in richtige und klare Beschreibungen grobe Irrthümer einführen oder das gerade Gegentheil der Wahrheit aussprechen, also echte Thatsachen in falsche verwandeln, sind zu gemeingefährlich, als dass man sie nur mit Verachtung bestrafen könnte. Aus einer dem Journal der chemischen Gesellschaft in London entnommenen Blumenlese gebe ich hier ein Beispiel der letzten Art, den sogenannten „Abstracts" 1899, Seite 637 entnommen. Ich werde den sogenannten „Bericht" wie die „Bemerkungen des Auszugschreibers" so genau wie möglich ins Deutsche übertragen.

„Gallensäuren im Harn bei Gelbsucht." Von A. Bälde und H. Lavand. (Compt. Rend. Soc. Biol. 5, 629 bis 630.) In sieben Fällen von durch verschiedene Ursachen veranlasstem Icterus wurde die Anwesenheit der Gallensäuren (im Harn) durch Pettenkofer's Reaction nachgewiesen. In zwei gelinden Fällen verschwand das Gallenpigment aus dem Harn vor den Gallensäuren. Daraus schliessen die Verfasser, dass Gallensäuren im Harn in allen Fällen von Gelbsucht vorkommen. W. D. H."

„Bemerkung des Abstractors. Dieser Schluss ist dem aller früheren Schriftsteller über diesen Gegenstand beinahe widersprechend (Hoppe-Seyler, Gorup-Besanez, Gautier u. s. w.) und wird reichlich durch die tägliche klinische Erfahrung widerlegt. Die Verfasser des eben ausgezogenen Aufsatzes geben keine Einzelheiten der von ihnen angenommenen Methode. W. D. H." Die Lettern sind die Initialien der Namen des Abstractors, welche auszuführen zur Sache nicht nöthig ist.

Nun ist Hoppe-Seyler gerade derjenige Chemiker, welcher das Vorkommen von Gallensäuren im Harn bei Gelbsucht am besten und zwingendsten nachgewiesen hat.[1]) Gorup-Besanez hat gar keine eingehende Arbeit über den Gegenstand gemacht, sondern sich nur abfällig oder wie er selbst es ausdrückt, „ablehnend" gegen Dragendorff geäussert, der sehr ausführliche Arbeiten über diesen Gegenstand gemacht

[1]) Centralbl. f. d. Med. Wissensch., Nr. 22, 1863.

hatte. Die negativen Versuche von Lehmann, Frerichs, Scheerer sind durch die positiven von Thénard, Chevreul und Lecanu neutralisirt. Ich habe die ganze Frage mit Litteraturnachweisen in meinem englischen Werk[1]) abgehandelt, so dass die Leser gegen die schädlichen Folgen solcher Trugberichte genügend gewarnt sein mögen.

Da ich in diesem Journal mehrere Arbeiten über die chemische Constitution des Gehirns und seine specifischen Educte veröffentlicht habe, so muss ich auch vor Darstellungen warnen, die ihrer Zeit in der englischen Zeitschrift, welche den Titel „Brain" führt, erschienen sind. Eine von dem verstorbenen Dr. Charles, seiner Zeit Lehrer der Physiologie am St. Thomashospital, unterschriebene Kritik meiner Monographie über „die chemische Constitution des Gehirns" berichtet von manchen meiner neuen Resultate das genaue Gegentheil ihres Inhalts.

Zuletzt muss ich die Leser warnen vor einigen Ausfällen, welche Professor Maly in seinem Jahresbericht als Zeugniss der Fortsetzung seiner Behandlung der Wahrheit gegen meine Forschungen über das Hirn gemacht hat, die er vorher durch ein Plagiat bewiesen hatte, so dass ich ihn öffentlich zu überführen geradezu gezwungen war. Die betreffenden „Berichte" des Hrn. Maly sind unrichtig von Anfang bis zu Ende und haben daher bei unterrichteten Lesern keinerlei Glauben gefunden.

---

## Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide;

von

**R. von Walther** und **A. Stenz.**

(Vorläufige Mittheilung.)

Lässt man auf Sulfocarbanilid in heisser alkoholischer Lösung p-Toluidin wirken, so erhält man einen Phenyl-p-tolylthioharnstoff vom Schmelzp. 158°. Der Ansatz in Eisessiglösung durchgeführt, ergiebt einen solchen vom Schmelzp. 141°, welcher in den höher schmelzenden überführbar ist.

---

[1]) The Pathology of the Urine, 2. Aufl., S. 419—424.

Das Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid tritt gleichfalls in zwei Formen von den Schmelzpunkten 165° und 176° auf.

Das Phenyl-p-tolylsulfhydantoïn kann als solches vom Schmelzp. 169° und als solches vom Schmelzp. 113° isolirt werden, es lässt sich die tiefer schmelzende Modification in die höher schmelzende überführen.

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf das Diphenylthiosemicarbazid vom Schmelzp. 165° erhält man 2 Isomere vom Schmelzp. 200° und 210°, von denen das erstere mit alkoholischer Salzsäure in das zweite übergeht.

Aus dem Phenyl-p-tolylthioharnstoff und Chloraceton gehen Thiazoline vom Schmelzp. 116° und 136° hervor. Das Diphenylthiosemicarbazid und ebenso das Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid scheinen die Umsetzungsprodukte mit Chloraceton nur in einer Art zu geben, da Isomere bis jetzt nicht gefunden werden konnten. Ebenso konnten die den genannten p-Verbindungen entsprechenden m- und o-Tolylderivate immer nur in einer einzigen Form erzielt werden.

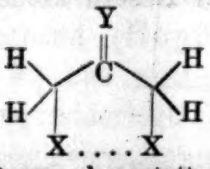
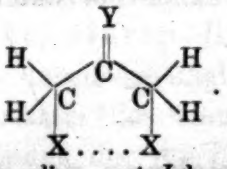
Die Wirkung von Chloraceton, Chloressigsäure und analogen Verbindungen auf gemischte Thioharnstoffe und auf Thiosemicarbazide soll weiterhin Gegenstand näherer Untersuchungen bleiben, über welche später ausführlich berichtet werden wird.

Dresden, org.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule, im Juni 1900.

---

**Berichtigungen zu Band 61.**

S. 431, Zeile 1 von unten statt 277—380 lies 377—380.

S. 435 statt  lies  .

S. 437, Zeile 6 von oben statt — 3 Jahren lies — 4 Jahren.
S. 437, „ 9 von unten statt — Aceton lies — Azelaon.
S. 438, „ 3 von oben statt — drei lies — vier.
S. 478, „ 17 v. o. statt Methyläthylenketone lies Methyläthylketon.
S. 480, „ 3 v. u. (Note) statt Methylhexanon lies Methylcyklohexanon.
S. 481, „ 8 v. u. (Note) statt $C_{14}H_{20}$ lies $C_{14}H_{22}O$.
S. 481, „ 9 v. o. statt Franke lies Traube.
S. 483, „ 17 v. u. statt hydrine lies anhydride.
S. 484, „ 2 v. o. statt $d\,\frac{20^0}{2^0}$ lies $d\,\frac{20^0}{20^0}$.
S. 488, „ 11 v. u. statt das Keton lies des Ketons.
S. 495, „ 2 v. o. statt Säurechlorid lies Aluminiumchlorid.
S. 496, „ 2 v. o. fällt ein Cl-Atom fort.
S. 496, Note 1 zu ändern in Behr, Ber. 3, 752.

# JOURNAL

FÜR

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

DR. RICHARD FELIX MARCHAND

BAND 170.

LEIPZIG, 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.